

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales - Facultad de Ciencias

Doble Grado en Ciencias Ambientales - Química

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Caracterización de sistemas de extracción con nanotubos de carbono para la separación de metales en aguas naturales.

2020

2021

Autora: Lucía Reinado Corona

Tutores: Juan José Pinto Ganfornina
Carlos Moreno Aguilar

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
1. ANTECEDENTES.....	3
1.1. Nanotecnología y nanomateriales.....	3
1.1.1. Evolución histórica.....	3
1.1.2. Nanotecnología.....	3
1.1.3. Nanomateriales.....	4
1.2. Nanotubos de carbono (CNTs).....	6
1.3. Análisis de metales en el Medio Ambiente.....	11
1.3.1. Metales en aguas naturales.....	11
1.3.2. Preconcentración de metales.....	11
1.3.3. Sistemas de extracción de metales en aguas naturales.....	12
1.3.4. Aplicación de CNTs para la determinación de metales en aguas naturales.....	13
2. OBJETIVOS Y FINALIDAD DEL PROYECTO.....	15
3. MATERIAL Y MÉTODOS.....	17
3.1. Metodología para la caracterización de CNTs ácidos.....	19
3.1.1. Método de Boehm.....	19
3.1.2. Influencia de las bases.....	21
3.1.3. Influencia del tamaño del CNT.....	21
3.1.4. Influencia del tiempo de agitación.....	21
3.1.5. Influencia del tiempo de reposo.....	21
3.2. Metodología para la caracterización de CNTs básicos.....	22
3.2.1. Influencia del tamaño del CNT.....	23
3.2.2. Influencia del tiempo de agitación.....	23
3.3. Metodología para la funcionalización de CNTs mediante ácido.....	23
3.3.1. Volumen de HNO ₃ añadido.....	25
3.3.2. Tiempo de calentamiento a reflujo.....	25
3.3.3. Aplicación del método de Boehm previamente optimizado.....	26
3.4. Sistemas de extracción con CNTs para la separación de metales en aguas naturales.....	26
3.4.1. Condiciones de la muestra y la extracción.....	27
3.4.2. Extracciones mediante agitación / aplicación de ultrasonidos.....	27
3.5. Cálculo de parámetros estadísticos.....	28
4. RESULTADOS.....	31
4.1. Caracterización de CNTs ácidos.....	31
4.1.1. Estudios preliminares.....	32

4.1.2.	Influencia del tiempo de agitación en CNTs de tamaño 18-28 nm no grafitizados.....	36
4.1.3.	Influencia del tiempo de reposo antes de valorar en CNTs de tamaño 18-28 nm no grafitizados.	37
4.1.4.	Influencia del tiempo de agitación antes de valorar para CNTs de diferente tamaño y/o características.	39
4.2.	Caracterización de CNTs básicos.	41
4.2.1.	Influencia del tamaño del CNT y tiempo de agitación.	42
4.3.	Funcionalización con ácido y posterior caracterización de CNTs.....	43
4.3.1.	Influencia del volumen de HNO ₃ añadido.....	43
4.3.2.	Influencia del tiempo de calentamiento a reflujo.	45
4.3.3.	Recuperación de CNTs tras la funcionalización.....	46
4.4.	Extracción de cadmio empleando CNTs funcionalizados con ácido.....	47
4.4.1.	Influencia del empleo de agitación en las extracciones.....	48
4.4.2.	Influencia de la aplicación de ultrasonidos en las extracciones.	50
5.	CONCLUSIONES.....	53
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	55
	ANEXOS.....	61

RESUMEN.

El uso de los nanomateriales y su aplicación en Química Analítica para el análisis de muestras del Medio Ambiente constituye un área de gran relevancia que experimenta un continuo crecimiento. La nanotecnología tiene un gran impacto en el diseño de materiales con propiedades novedosas. Actualmente, se aplica a numerosos campos tales como medicina, medio ambiente, ingeniería de materiales, etc. existiendo por ello una gran variedad de nanomateriales de todo tipo. Este trabajo se centrará en uno de ellos: los nanotubos de carbono (CNTs). Estas estructuras presentan una gran versatilidad puesto que poseen unas propiedades electrónicas, mecánicas y químicas únicas, lo que se traduce a una gran variedad de aplicaciones. No obstante, una de ellas es el análisis de ciertos contaminantes ambientales tales como los metales. Las características propias de los CNTs tienen una gran influencia en cualquier técnica o metodología donde se apliquen. Además, pueden ver modificadas sus propiedades mediante la funcionalización, es decir, la introducción de grupos funcionales en sus superficies.

Así, los esfuerzos del presente trabajo irán dirigidos a realizar una serie de estudios previos relativos al comportamiento de los CNTs y los diferentes parámetros que pueden afectar a las metodologías de caracterización y funcionalización de estos. Posteriormente se aplicarán como sistemas de extracción de metales en aguas naturales, puesto que se ha demostrado que los nanomateriales basados en carbono son adecuados para su uso como adsorbentes en la extracción en fase sólida (SPE). Se trata de una técnica que permite preparar la muestra, concentrar y separar los analitos de una matriz compleja permitiendo que puedan ser analizados con una mejor sensibilidad posteriormente, mediante la técnica analítica adecuada. En este caso, también se harán experimentos donde se controlarán los factores principales (cantidad de CNT utilizada, influencia del pH, volumen de muestra, concentración de metal, etc) que afectan a cada una de las etapas y deben ser optimizados.

Los resultados obtenidos indican que el tamaño y grafitización del CNT presentan gran influencia en el tiempo de agitación (o de reacción) necesario a la hora de aplicar el método de caracterización (método de Boehm) a los CNTs funcionalizados con ácido. Además, el método de Boehm permite cuantificar los grupos funcionales ácidos y obtener mejores resultados que el método volumétrico aplicado a CNTs funcionalizados con base. Respecto a la funcionalización de los CNTs, se ha desarrollado un procedimiento sencillo y económico que permite introducir grupos ácidos a escala de laboratorio de manera satisfactoria empleando HNO_3 . Dichos CNTs han proporcionado además resultados cuantitativos en la SPE de cadmio mediante la aplicación de ultrasonidos. Los CNTs funcionalizados industrialmente también proporcionan buenos resultados empleando un agitador rotatorio. No obstante, en ambos casos la sonicación es más eficiente puesto que se alcanza un mayor porcentaje de extracción en tiempos menores.

ABSTRACT.

The use of nanomaterials and their application in Analytical Chemistry for the analysis of environmental samples constitutes an area of great relevance that is experiencing continuous growth. Nanotechnology has a great impact on the design of materials with novel properties. Currently, it is applied to numerous fields such as medicine, environment, materials engineering, etc. and there is therefore a wide variety of nanomaterials of all kinds. This work will focus on one of them: carbon nanotubes (CNTs). These structures are very versatile since they have unique electronic, mechanical and chemical properties, which translates into a large variety of applications. However, one of them is the analysis of certain environmental pollutants such as metals. The characteristics of the CNTs have a great influence on any technique or methodology where they are applied. In addition, their properties can be modified through functionalization, i.e., the introduction of functional groups on their surfaces.

Thus, the efforts of the present work will be directed to carry out a series of previous studies related to the behavior of CNTs and the different parameters that can affect their characterization and functionalization methodologies. Later, they will be applied as metal extraction systems in natural waters, since carbon-based nanomaterials have been shown to be suitable for use as adsorbents in solid phase extraction (SPE). This is a technique that allows to prepare the sample, concentrate and separate the analytes from a complex matrix allowing it to be analyzed with better sensitivity later, using the appropriate analytical technique. In this case, experiments will also be made where the main factors (amount of CNT used, influence of pH, sample volume, metal concentration, etc.) that affect each of the stages will be controlled and must be optimized.

The results obtained indicate that the size and graphitization of the CNT have a great influence on the stirring (or reaction) time necessary when applying the characterization method (Boehm's method) to the acid-functionalized CNTs. In addition, the Boehm method allows to quantify acid functional groups and obtain better results than the volumetric method applied to base-functionalized CNTs. Regarding the functionalization of CNTs, a simple and inexpensive procedure has been developed that allows the introduction of acid groups on a laboratory scale in a satisfactory way using HNO_3 . These CNTs have also provided quantitative results in the SPE of cadmium through the application of ultrasound. Industrially functionalized CNTs also provide good results using a rotary agitator. However, in both cases sonication is more efficient as a higher percentage of extraction is achieved in shorter times.

1. ANTECEDENTES.

1.1. Nanotecnología y nanomateriales.

1.1.1. Evolución histórica.

El concepto de “nanómetro” fue propuesto por primera vez en 1925 por Richard Zsigmondy (Premio Nobel en Química) [1] y representa la mil millonésima parte de un metro ($1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$). En 1965, Richard Feynman recibió el Premio Nobel de Física tras presentar una conferencia titulada, *There's Plenty of Room at the Bottom*. En dicha conferencia advirtió la necesidad de estudiar la materia a nivel atómico, razón por la cual es actualmente considerado el padre de la nanotecnología moderna. En 1974, Norio Taniguchi, fue el primero en utilizar el término “nanotecnología” para describir ciertos procesos de semiconductores que ocurrían en el orden de un nanómetro. Eric Drexler publicó en 1986 un libro titulado *Engines of Creation* donde utilizó las ideas de Feynman y el término de nanotecnología expuesto por Norio Taniguchi [1,2]. En la década de los 80, tuvieron lugar una serie de hechos significativos claves para el desarrollo de la nanotecnología: la invención del microscopio de túnel de barrido (1981), el descubrimiento de los fullerenos (1985) y la invención del microscopio de fuerza atómica (1986). Estos avances facilitaron el estudio directo y la manipulación de la estructura y propiedades de los materiales a escala atómica, consolidándose de este modo el concepto de nanotecnología [3]. En la década de los 90, tuvo lugar el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNTs), los cuales se convertirían en uno de los principales componentes de la nanotecnología años después. Sin embargo, los CNTs realmente ya habían sido observados con anterioridad en 1953 por J. M. Gibson, ya que, en una carta a Nature indicó como se habían preparado estructuras similares [4].

1.1.2. Nanotecnología.

La Organización Internacional de Normalización (ISO) define “nanotecnología” como la “aplicación del conocimiento científico para manipular y controlar la materia predominantemente en la nanoescala para hacer uso de propiedades y fenómenos dependientes del tamaño y la estructura distintos de los asociados con átomos o moléculas individuales, o extrapolación de tamaños más grandes del mismo material” [5]. De modo que la nanotecnología se define como el entendimiento y control de la materia en dimensiones entre 1 y 100 nm, y consiste en el procesamiento, separación, consolidación y deformación de materiales por un átomo o una molécula [1].

Es necesario distinguir entre los términos “nanociencia” y “nanotecnología”. La “nanociencia” es el estudio de estructuras y moléculas a escalas de nanómetros, mientras que la “nanotecnología” es la tecnología que lo utiliza en aplicaciones prácticas como dispositivos [6]. No obstante, existen varias definiciones de nanociencia y nanotecnología, algunas de ellas propuestas por organismo gubernamentales. Dichas definiciones se han ido modificando a lo largo del tiempo para abordar los temas de preocupación e interés para la sociedad.

Actualmente, el interés por la nanociencia y la nanotecnología continúa experimentando un creciente aumento hasta el punto de convertirse en una de las áreas más prometedoras de este siglo.

1.1.3. Nanomateriales.

El término “nanomaterial” también presenta una gran variedad de definiciones, globales y no estandarizadas. Numerosas organizaciones de normalización, así como industriales y gubernamentales han propuesto definiciones para los nanomateriales. De este modo, la Organización Internacional de Normalización (ISO) los define como “material con cualquier dimensión externa en la nanoescala o con estructura interna o estructura de superficie en la nanoescala” [5].

La Comisión Europea adoptó en 2011 una recomendación sobre la definición de nanomaterial, entendiéndose éste como “material natural, accidental o fabricado que contenga partículas, sueltas o formando un agregado o aglomerado, y en el que el 50% o más de las partículas en la granulometría numérica presente una o más de las dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre un nanómetro y 100 nanómetros” [7].

No existe, sin embargo, una definición aceptada internacionalmente. Actualmente, sigue abriendo un debate entre las distintas instituciones a la hora de llegar a un acuerdo común. Los principales parámetros e indicadores para sustentarlas se basan en el tamaño, área superficial por volumen específico, características fisicoquímicas, características orgánicas e inorgánicas y persistencia. El único elemento que comparten todas ellas es el tamaño (o dimensiones externas). No obstante, los límites superiores de tamaño difieren de unas a otras en ciertas ocasiones [8,9]. De este modo, el principal desafío reside en la falta de estandarización y métodos validados. En base a lo anterior, podemos asumir que los nanomateriales engloban una amplia variedad de sustancias o conjunto de sustancias cuyos constituyentes son átomos y/o moléculas. Se describen como materiales con una longitud de 1 a 1000nm en al menos una dimensión, o bien, más comúnmente se definen con un diámetro comprendido en el rango de 1 a 100 nm [10]. Debido a esto, presentan unas altas áreas específicas, lo cual se traduce en una elevada reactividad. Además, poseen una composición química única lo cual los dota de unas propiedades y comportamientos característicos [9]. Así, las características típicas de la nanoescala se deben principalmente a aquellas relacionadas con la gran superficie específica y/o propiedades fisicoquímicas de dichos materiales.

Como resultado de la gran controversia y diversidad de opiniones originada en el mundo de los nanomateriales existe una amplia variedad de clasificaciones en base a su tamaño [8], composición [11,12], origen [10], dimensión [10,13], etc. En la Figura 1 se muestra una clasificación basada en la composición, ya que esta mostrará una visión general del tipo de nanomateriales existentes a la hora de enfocar este trabajo.

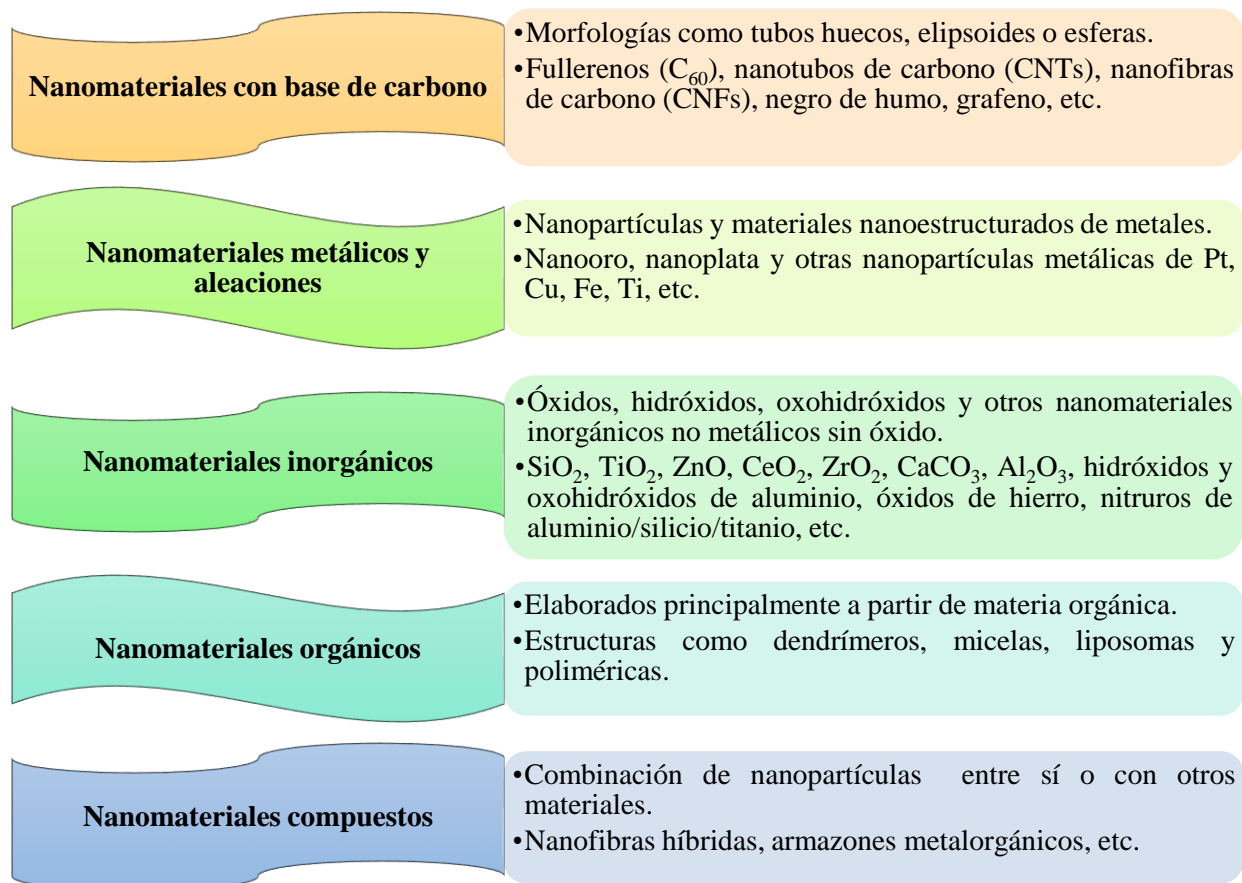


Figura 1. Clasificación de nanomateriales atendiendo a su composición.

Las propiedades físicas, químicas y biológicas de este tipo de materiales se traducen en una gran variedad de aplicaciones, lo cual genera una gran relevancia en los avances tecnológicos e industriales. Además, esto origina que el interés por los nanomateriales y con ello, la investigación de éstos, constituya un campo científico que experimenta una constante evolución y desarrollo. Algunas de estas aplicaciones son la nanocatálisis, el tratamiento de aguas, sensores, almacenamiento de energía y nanomedicina [11]. Destacamos un grupo importante de nanomateriales de carbono los CNTs, los cuales pueden ser utilizados en una amplia variedad de áreas.

No obstante, es necesario tener en cuenta los riesgos y la toxicidad que pueden presentar tanto para el medio ambiente como para la salud humana algunos de los procesos (producción, eliminación, tratamiento, etc) en los que están implicados [10,11,14]. La toxicidad intrínseca de los nanomateriales depende principalmente de varios factores químicos (composición química y solubilidad en sistemas biológicos) y factores físicos (tamaño, área superficial específica, forma, estructura cristalina y estado de aglomeración). Por ello, existen una serie de regulaciones legislativas aplicables a los nanomateriales adaptadas según las aplicaciones a las que éstos se destinen [14].

1.2. Nanotubos de carbono (CNTs).

La Organización Internacional de Normalización (ISO) define “nanotubo” como “fibra hueca”. Asimismo, define “fibra hueca” como “nanoobjeto con dos dimensiones externas similares en la nanoescala y la tercera dimensión significativamente mayor” [15].

La primera observación se describió en 1991, por el físico Sumio Iijima al emplear un método de vaporización de grafito por descarga en arco eléctrico. El tipo de nanotubo que observó originalmente Iijima mediante microscopía de transmisión electrónica estaba formado por múltiples capas de hojas de grafito enrolladas en forma cilíndrica, lo que actualmente se conoce como nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) [16]. En 1993, Iijima y colaboradores descubrieron que mediante la adición de elementos metálicos como el hierro o el cobalto, uno de los electrodos producía estructuras tubulares con una única lámina de grafito. De este modo se demostró la existencia de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) [17]. Se establecen de este modo dos tipos de CNTs que presentan propiedades electrónicas, mecánicas y químicas características. Los SWCNTs están formados por una lámina curvada y cerrada de grafeno constituida por una red de anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Los MWCNTs contienen varias unidades de SWCNTs concéntricos como se muestra en la Figura 2. Sus estructuras vienen determinadas por la forma en la que se enrolla sobre sí misma la red hexagonal de grafeno, dando lugar a tres tipos de SWCNTs: tipo butaca (carácter metálico y aquiral), tipo quirál (carácter semiconductor) y tipo zigzag (carácter aquiral) [18]. En la Figura 3 se muestra la orientación espacial de la red de anillos hexagonales para los tres tipos de SWCNTs.

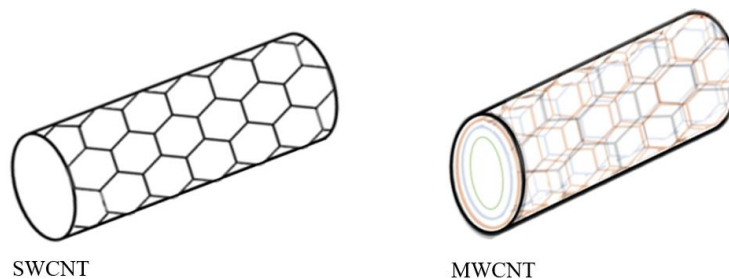


Figura 2. Representación simplificada de la disposición de capas en CNTs.

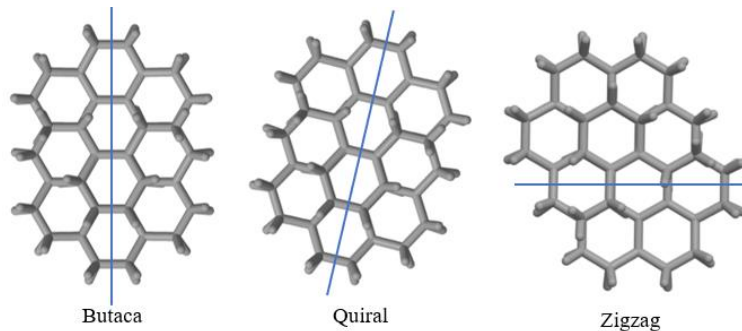


Figura 3. Estructura de los tres tipos de SWCNTs.

A continuación, se describirán los procesos de producción, purificación, funcionalización, caracterización y recuperación de CNTs, además de las aplicaciones a las que están destinados.

Producción y purificación

La ruta dominante de producción de CNTs es la deposición química de vapor (CVD) puesto que ofrece simplicidad, bajo coste y altos rendimientos [19]. No obstante, existen otros métodos de síntesis de CNTs, tales como la descarga de arco eléctrico [20], la ablación láser [21], el proceso sol-gel [22], el uso de catalizadores [23], etc., los cuales se siguen investigando y modificando actualmente con el fin de obtener los mejores resultados posibles según el tipo de nanomaterial que se desee sintetizar (SWCNT o MWCNT) [24]. Todos estos métodos de preparación dan lugar a mezclas de CNTs de diferente morfología, quiralidad, diámetro y longitud, además de una serie de impurezas [25]. Por ello, tras la síntesis es necesario llevar a cabo la purificación de estos, ya que en la mayoría de las aplicaciones se requiere que el producto tenga el mayor grado de pureza posible. Gracias a este proceso se logra un aumento en la reactividad de la red de carbono, las propiedades mecánicas y eléctricas. Las impurezas pueden variar según la naturaleza y el proceso de síntesis, no obstante, mayoritariamente son partículas catalíticas y otros subproductos tales como carbón amorfo, nanopartículas de grafito y fullerenos.

Generalmente, los métodos de purificación se basan en oxidación química (en fase gaseosa y/o en fase líquida), separación física (filtración, centrifugación, electroforesis y/o cromatografía) o combinación de ambos [26,27]. Los procesos de oxidación se basan en que las impurezas se oxidan más rápido que los CNTs. Cabe destacar que dichos procesos influyen en la estructura del CNT, pudiendo introducir grupos funcionales (hidroxilos/carbonilos/carboxilos) y/o defectos en las paredes. Los procedimientos físicos, sin embargo, se basan en propiedades como el tamaño, peso, características eléctricas y magnéticas entre las impurezas y el CNT. En este caso, hay que tener en cuenta tres aspectos relevantes: 1) ineficacia en la eliminación de cierto tipo de impurezas, 2) requerimiento de una alta dispersión de los CNTs y 3) limitación en la cantidad de CNT que puede ser purificada [28]. De este modo, han surgido diferentes técnicas resultantes de la combinación de las anteriores, con el fin de obtener un procedimiento más eficaz. Entre ellas se puede destacar el recocido incandescente [19], la purificación magnética [29], la filtración [30], la centrifugación [31,32], la cromatografía [33], la digestión ácida asistida por microondas [34], la oxidación en seco/húmedo [35,36], el calentamiento de Joule [37], etc., los cuales pueden constar de uno o varios pasos.

Funcionalización

Una vez que los CNTs han sido sintetizados y purificados existe la posibilidad de funcionalizarlos. Mediante la funcionalización mejoran sus características y aplicaciones, ya que es posible aumentar la interacción del nanomaterial y minimizar los fenómenos de aglomeración.

Los CNTs son considerados como ligandos conjugados estéricamente voluminosos, o bien, como alquenos deficientes en electrones. Además, por lo general, los SWCNTs son más reactivos que los

MWCNTs frente a la funcionalización [25]. Por ello, a la hora de seleccionar el método de tratamiento adecuado, es necesario tener en cuenta los parámetros y regularidades (forma de las capas de grafeno, orientación y curvatura de los CNTs, diámetros, longitud, impurezas, aromaticidad, etc.) que rigen los procesos de funcionalización de los CNTs [38].

Las técnicas de funcionalización pueden agruparse en dos categorías: covalentes y no covalentes. Las funcionalizaciones covalentes introducen grupos funcionales creando un enlace fuerte, mientras que, las no covalentes se basan en la adsorción de moléculas como tensioactivos, compuestos aromáticos y polímeros [39]. Por tanto, la funcionalización puede lograrse mediante reacciones químicas, o bien mediante interacciones físicas. La funcionalización química implica formación de enlaces covalentes entre los grupos funcionales y los átomos de carbono de la estructura de los CNTs. Dicho enlace puede formarse en dos posiciones: 1) paredes laterales del CNT o 2) a través de los defectos. Para el primer caso, se requieren moléculas con una elevada reactividad. Sin embargo, esta estrategia afecta significativamente el sistema π conjugado de los CNTs, debido a que produce cambios en la estructura lo cual varía las propiedades electrónicas y mecánicas. Para el segundo caso, se requiere una oxidación previa del CNT, ya que de este modo se formarán grupos funcionales que contienen oxígeno (carboxilos, carbonilos e hidroxilos) sobre la superficie del nanomaterial. Dichos grupos funcionales originarán un aumento de la selectividad, permitiendo que tengan lugar una serie de reacciones en las cuales se formará un enlace covalente entre el CNT y el grupo funcional adjunto. Por el contrario, la funcionalización física no implica enlaces covalentes [28]. En su lugar se basan en interacciones de Van der Waals, hidrofóbicas o interacciones π - π . Este tipo de funcionalización proporciona la posibilidad de adsorber varios grupos en la superficie del CNT sin alterar el sistema π de las láminas de grafeno [40], ofreciendo así la posibilidad de obtener complejos supramoleculares sin producir daños en la estructura, permitiendo preservar las propiedades electrónicas [25]. No obstante, sus aplicaciones se ven más limitadas. En la Figura 4 se muestran ejemplos de cada uno de los métodos de funcionalización nombrados con anterioridad.

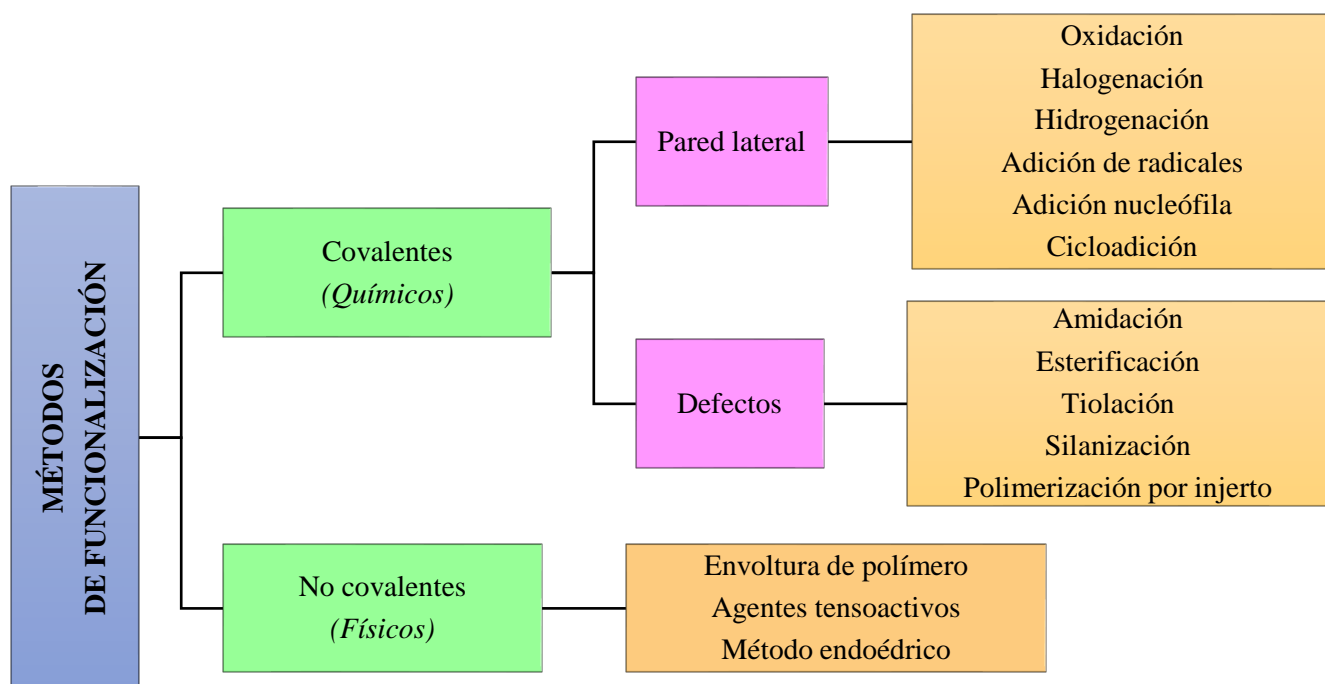


Figura 4. Métodos de funcionalización de CNTs.

Caracterización

Para conocer y cuantificar el grado de pureza y/o de funcionalización obtenido tras los procedimientos indicados con anterioridad, es necesario llevar a cabo la caracterización de los CNTs. Tal y como se muestran en la Figura 5, a lo largo del tiempo se han desarrollado un gran número de técnicas de caracterización para determinar algunas de estas propiedades y, en ciertos casos, visualizar la estructura.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	ESPECTROSCOPIA	OTRAS
<ul style="list-style-type: none"> •Microscopía electrónica de barrido (SEM) •Microscopía electrónica de transmisión (TEM) 	<ul style="list-style-type: none"> •Raman •Rayos X (XPS) •UV-VIS •Infrarrojo cercano (NIR) •Transformada de Fourier (FTIR) 	<ul style="list-style-type: none"> •Análisis termogravimétrico (TGA) •Resonancia magnética •Valoraciones ácido-base (Método de Boehm y otros)

Figura 5. Técnicas de caracterización de CNTs.

Todas ellas presentan una serie de ventajas y desventajas, entre las cuales cabe destacar [25,26,28]:

- Técnicas de microscopía electrónica: técnicas no destructivas que permiten la observación directa de impurezas y el análisis dimensional. No obstante, la resolución obtenida mediante estas técnicas es, por lo general, insuficiente si se quiere observar con nitidez las moléculas

unidas químicamente al nanomaterial. La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite evaluar el tamaño, morfología y orientación espacial. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite medir el diámetro, número de paredes y distancia entre ellas.

- Técnicas espectroscópicas: Raman. La espectroscopía Raman es una de las técnicas más utilizadas para detectar impurezas y realizar la caracterización de CNTs basada principalmente en los cambios de intensidad producidos en las bandas G (modo tangencial) y D (modo de desorden).
- Análisis termogravimétrico (TGA): es un procedimiento destructivo que permite realizar una evaluación cuantitativa del contenido de impurezas y el grado de funcionalización en función de la temperatura de combustión y las pérdidas de peso.
- Valoraciones ácido-base: constituyen un método sencillo y económico para cuantificar el número de grupos funcionales (ácidos o básicos) presentes en la superficie de los CNTs una vez que estos han sido funcionalizados. El método de Boehm [41,42] proporciona resultados cuantitativos en la determinación de grupos funcionales que contienen oxígeno (carboxilos, lactonas y fenoles) presentes en CNTs funcionalizados con ácido. Por otro lado, una valoración con HCl [43] permite la cuantificación de grupos funcionales básicos en aquellos funcionalizados con base.

Recuperación

En estado no funcionalizado (CNTs prístinos), los CNTs tienen baja solubilidad y son relativamente inertes. Además, las interacciones de Van der Waals existentes entre dichas estructuras hacen que tiendan a la agregación. Por ello, dan lugar en su mayoría a suspensiones. No obstante, estas suspensiones son inestables en el tiempo [44]. Por ello, plantear y desarrollar metodologías a seguir para producir la deposición o recuperar los CNTs de la disolución en la que se encuentren, ya sea tras un procedimiento de producción, purificación o funcionalización constituye un gran desafío. Los métodos empleados pueden considerarse como relativamente sencillos (métodos físicos de filtración y/o centrifugación, secado, etc.). Sin embargo, la efectividad y el grado de perturbación producido sobre las nanoestructuras es cuestionable. A lo largo del tiempo, se han ido desarrollando metodologías más innovadoras para realizar este procedimiento y obtener los mejores resultados posibles. Se pueden citar, entre otras, la deposición por electropulverización al vacío [44] o la formación de películas cristalinas (CNTs densamente empaquetados y alineados) a través de la alineación global espontánea que se produce durante filtración al vacío [45].

Aplicaciones

Las aplicaciones innovadoras de los CNTs proceden de la combinación de alguna de sus propiedades (conductividad eléctrica, resistencia mecánica, gran área superficial, peso ligero, etc.) con otras características procedentes de moléculas y/o grupos funcionales que han sido introducidos por

funcionalización química [25]. Como ya se comentó anteriormente, existen multitud de aplicaciones para este tipo de estructuras, algunas de las cuales se mencionan a continuación:

- Aplicaciones biomédicas: biodetección, mejora en la eficacia de diversos fármacos, tratamiento del cáncer, hipertermia, terapias antibacterianas, ingeniería de tejidos (células madre), inhibidores de la actividad vírica (recientes estudios frente al COVID-19) [46].
- Sensores: químicos [47], electroquímicos [48], de deformación [49], o de gases [50].
- Detección y eliminación de contaminantes: compuestos orgánicos [51], metales [52].
- Otras: reacciones fotocatalíticas (células fotovoltaicas) [53], pilas de combustible [54].

1.3. Análisis de metales en el Medio Ambiente.

1.3.1. Metales en aguas naturales.

Los metales esenciales tales como el cobre, zinc, hierro o magnesio son necesarios para el correcto desarrollo de la actividad fisiológica. Sin embargo, pueden presentar efectos negativos si están presentes en unas cantidades superiores a los límites establecidos. En lo que respecta a los metales no esenciales como el cadmio, mercurio o plomo, son potencialmente tóxicos incluso a bajas concentraciones. Por ello, la contaminación del medio acuático constituye un problema que ha ido en crecimiento, debido principalmente a que los efluentes de diversos sectores industriales suelen transportar iones metálicos, causando un gran impacto en el medio ambiente. Los metales tienden a bioacumularse y biomagnificarse en la cadena trófica, lo cual origina daños irreversibles tanto en la fauna y flora característica del área como en el ser humano. Por esta razón deben existir una serie de normativas que establezcan límites y regulaciones para el contenido de estos metales en las aguas naturales [56].

De modo que la detección y cuantificación de metales en aguas naturales es esencial. Existen diversos métodos para la extracción y eliminación de metales de diferentes fuentes de agua, cada uno de los cuales presentan una serie de ventajas y desventajas: coagulación/floculación, flotación, filtración con membrana, microfiltración, nanofiltración, adsorción, tratamientos electroquímicos, intercambio iónico, fotocátalisis, tratamientos biológicos, oxidación/reducción, etc. [55]. Sin embargo, los esfuerzos van dirigidos a encontrar procedimientos que sean más respetuosos con el medio ambiente, como estrategias que minimicen el uso de disolventes orgánicos y utilicen otros materiales que causen un menor impacto o sean reutilizables [56].

1.3.2. Preconcentración de metales.

Debido a la complejidad existente en la determinación de los metales a niveles de traza en muestras medioambientales, han surgido diferentes técnicas que tratan de facilitar y mejorar los resultados obtenidos en dichos análisis. Las técnicas de espectrometría atómica pueden ser utilizadas para determinar metales a niveles tan bajos, ya que tienen una sensibilidad y selectividad adecuada. No

obstante, estas técnicas tienen limitaciones dado que la concentración de metal en muestras reales puede encontrarse en niveles muy bajos y además, pueden producirse interferencias debidas a la matriz. Por ello, es habitual realizar tratamientos previos de separación y preconcentración de las muestras antes de proceder a su análisis. En general, se puede llevar a cabo mediante diversos procedimientos tales como precipitación, floculación, filtración, adsorción, extracción, etc. [28].

1.3.3. Sistemas de extracción de metales en aguas naturales.

La extracción líquido-líquido (LLE), la extracción en fase sólida (SPE) y sus derivados, son unos de los procedimientos más empleados para la separación y preconcentración de una amplia variedad de metales [56]. Para análisis a niveles de traza comúnmente se emplea SPE, puesto que se trata de una alternativa que supera algunos inconvenientes frente a LLE, como se muestra en la Figura 6. Se trata de una técnica que permite concentrar y separar analitos (aniónicos o catiónicos) de una matriz compleja. El fundamento de SPE se basa principalmente en la diferente afinidad que el analito (o la matriz) presenta por una fase sólida o líquida. Cuando la muestra se hace pasar a través de la fase sólida, ciertos compuestos quedan retenidos, mientras que otros pasan inalterados. Esto permite que el analito se puede analizar con una mejor sensibilidad posteriormente, mediante la técnica analítica adecuada.

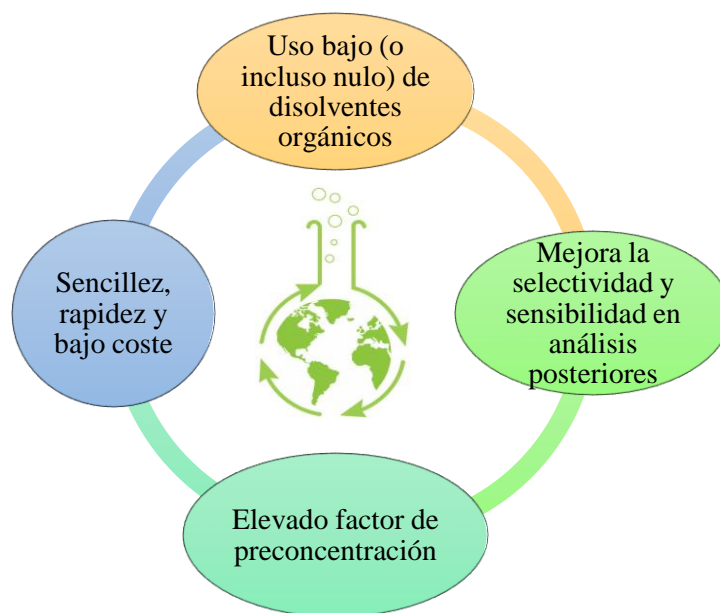


Figura 6. Principales ventajas de la extracción en fase sólida (SPE).

Dentro de las técnicas de SPE cabe destacar la microextracción en fase sólida (SPME), ya que requiere pequeños volúmenes de muestra. Además, facilita la preparación rápida de muestras tanto en el laboratorio como *in situ*. En dicha técnica, una pequeña cantidad de la fase de extracción dispersa sobre un soporte sólido se expone a la muestra durante un período de tiempo bien definido. Existen diferentes

configuraciones posibles en SPME, entre las cuales destacamos el uso de fibras y/o partículas suspendidas [57].

Por lo general, gran parte de las ventajas que ofrecen este tipo de técnicas se deben a la naturaleza química del adsorbente utilizado. Recientemente, además de los adsorbentes tradicionales, se han introducido nuevos materiales útiles en la extracción de metales, tales como nanomateriales, polímeros, óxidos metálicos, materiales magnéticos, etc. [58]. Los materiales nanoadsorbentes presentan propiedades únicas para su uso en SPE. Las nanopartículas se utilizan ampliamente debido, principalmente a su tamaño de partícula a escala nanométrica, lo cual proporciona una mayor superficie y un número mayor de sitios activos mejorando así la eficiencia de la extracción. Además, las propiedades de los nanomateriales basados en carbono los convierten en buenos candidatos para su uso como adsorbentes. Los fullerenos y los CNTs son los más populares en la extracción en fase sólida de compuestos orgánicos e iones metálicos [56,58].

1.3.4. Aplicación de CNTs para la determinación de metales en aguas naturales.

Diversos estudios han demostrado que los CNTs pueden ser adsorbentes eficientes de iones metálicos tales como el Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} y Cr^{6+} , convirtiéndose de este modo en unas estructuras prometedoras para el tratamiento de aguas residuales y eliminación de contaminantes metálicos en el medio ambiente [59,60]. Estas nanoestructuras han sido utilizadas como adsorbentes para SPE y estudiadas en todas sus formas posibles: sin funcionalizar (recién sintetizados y purificados), oxidados y funcionalizados.

Las características principales de los tipos de CNTs en SPE son las siguientes [28]:

- Sin funcionalizar
 - Alta tendencia a la agregación espontánea.
 - Insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos y disoluciones acuosas.
 - Débiles adsorbentes para iones metálicos debido a su alta hidrofobicidad y la falta de grupos funcionales en superficie.
- Oxidados y/o funcionalizados
 - Mejor solubilidad y dispersión en disoluciones acuosas.
 - Mayor capacidad de retención de metales (a pH adecuado) gracias a la presencia de grupos funcionales en superficie.

Los procedimientos de determinación involucran la adsorción de metales en la superficie del CNT, su desorción cuantitativa y posterior medición mediante espectrometría atómica. Los principales factores que afectan a cada una de las etapas son la cantidad de CNT utilizada, influencia del pH, caudal, volumen de muestra, tipo y concentración de la disolución eluyente [28].

A lo largo del tiempo, se han ido desarrollando distintos diseños, procedimientos y metodologías para aplicar los CNTs en estos análisis, con el fin de obtener los resultados lo más óptimos posibles en la

extracción. Como ya se indicó con anterioridad, existen diferentes configuraciones posibles en SPME y, entre ellas, está el uso de fibras. Varios estudios han demostrado que la presencia de CNTs en la superficie de las fibras puede mejorar la eficiencia de la extracción. Destacando, por ello, el uso combinado de microfibras y CNTs, donde las microfibras son recubiertas mediante diferentes procedimientos [61,62].

2. OBJETIVOS Y FINALIDAD DEL PROYECTO.

El agua es un bien esencial para el correcto desarrollo de la vida el cual forma parte de ecosistemas vulnerables que se ven sometidos a la influencia de la actividad humana. El tratamiento y eliminación de los metales presentes empleando técnicas más respetuosas con el medio ambiente es crucial. Por ello, los resultados de este trabajo pueden contribuir positivamente, ya que se aplicarán técnicas de SPE donde se emplearán como medios adsorbentes de metales CNTs funcionalizados previamente mediante un procedimiento sencillo y económico realizado en laboratorio.

Por ello el objetivo general del presente trabajo consiste en la caracterización de distintos tipos de CNTs comerciales funcionalizados con grupos hidroxilo y carboxilo al objeto de conocer la concentración de éstos para evaluar su eficacia en la extracción de metales en aguas naturales.

Para alcanzar dicho objetivo, se establecieron los siguientes objetivos parciales:

- Estudiar la influencia de los parámetros que afectan en la metodología de caracterización de CNTs (tiempo de agitación y tamaño del CNT).
- Desarrollar una metodología de funcionalización de CNTs con ácido a escala de laboratorio.
- Aplicar los CNTs funcionalizados para el análisis de Cd en muestras de aguas naturales.
- Evaluar la eficacia de los CNTs funcionalizados en el laboratorio para la extracción de Cd frente a los comerciales.

3. MATERIAL Y MÉTODOS.

A continuación se describirán los reactivos, materiales e instrumentación empleados para llevar a cabo cada uno de los experimentos.

- Reactivos.

Bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , purísimo), hidróxido de sodio (NaOH , 98%), ácido clorhídrico (HCl 37% ó HCl 0,1M), fenolftaleína y naranja de metilo: comercializados por Panreac, Barcelona (España).

Carbonato de sodio (Na_2CO_3 anhidro, $\geq 99,9\%$): comercializado por Merck, Darmstadt (Alemania).

Ácido nítrico (HNO_3 , 67-69%) y disolución patrón de cadmio (Cd , $1000 \pm 4 \mu\text{g/mL}$, 4% HNO_3): comercializados por SCP Sciente, Quebec (Canadá).

Las disoluciones básicas se prepararon con una concentración inicial de 0,1M para el NaHCO_3 y NaOH y 0,05M para el Na_2CO_3 . Para ello se pesó la masa necesaria de reactivo para el volumen deseado. En el caso del Na_2CO_3 (base de reacción que también se emplea como valorante), debido a su naturaleza higroscópica fue secado previamente en estufa durante 1h a 110°C para asegurar eliminar cualquier hidrato que pudiera contener. Para los casos donde se requerían menores concentraciones, fueron diluidas (dilución 1:10) con la finalidad de, en la medida de lo posible, evitar errores asociados a la preparación de disoluciones de baja concentración.

Las disoluciones ácidas se prepararon tomando los volúmenes requeridos de reactivo según la concentración final que se deseara alcanzar y llevando éstos al volumen necesario en cada caso. Las disoluciones de HCl se prepararon con una concentración de 0,01M, bien por dilución 1:10 de la disolución 0,1M de HCl comercial o a partir del HCl 37%. Posteriormente, se procedió a la factorización de dichas disoluciones con Na_2CO_3 con el fin de hallar la concentración real. La disolución de HNO_3 se preparó con una concentración de 9M.

Para la disolución de metal, se preparó el volumen necesario de una disolución con un contenido de 10 mg L^{-1} de Cd a partir de la disolución patrón diluyendo esta con agua Milli-Q.

Los indicadores empleados en las valoraciones ácido-base realizadas para caracterizar los CNTs ácidos y básicos se prepararon disolviendo 0,1 g de naranja de metilo en agua MQ (en un matraz de 100 mL) para el caso del naranja de metilo. Mientras que, para la fenolftaleína en un matraz de 100 mL se adicionaron 0,5 mL de fenolftaleína y, posteriormente se añadió la cantidad necesaria de alcohol al 96% hasta completar el volumen total del matraz.

- Materiales.

Los materiales volumétricos empleados han sido vasos de precipitado de diferentes capacidades, tubos de ensayo, matraces de fondo redondo, matraces Erlenmeyer de 100 mL y un condensador. Además, para realizar medidas volumétricas de precisión se emplearon materiales de clase A, tales como bureta

25±0,05 mL, pipetas (1±0,006 mL, 5±0,030 mL, 10±0,05 mL y 25±0,1 mL) y matraces aforados (10±0,025 mL, 50±0,06 mL, 100±0,1 mL, 250±0,11 mL, 500±0,25 mL y 1000±0,4 mL).

- Instrumentación y otros.

Para pesar los distintos reactivos y los CNTs se empleó una balanza analítica CP324S, comercializada por Sartorius (Gottingen, Alemania). Todas las disoluciones acuosas se prepararon con agua ultrapura Milli-Q tipo I empleando un filtro Millipak Express 20 (Darmstadt, Alemania). Para almacenar dichas disoluciones y como recipientes contenedores de las disoluciones de CNTs con ácido/base, se emplearon recipientes de polipropileno (PP) y polietileno (PE) con tapa. Las valoraciones potenciométricas y la medición y ajuste de pH de las muestras se llevaron a cabo mediante un pHmetro basic 20 y 20+, comercializados por Crison, Barcelona (España). En otros casos de menor precisión se empleó papel indicador de pH comercializado por Labbox, Barcelona (España).

Los agitadores magnéticos modelo color squid empleados en los procedimientos de caracterización de los CNTs y la placa calefactora Ikamag RH necesaria para el calentamiento a reflujo realizado en la funcionalización de los CNTs con ácido fueron adquiridos de IKA (Staufen, Alemania). La estufa para el secado del ácido tras funcionalizar los CNTs se adquirió de J.P. Selecta, Barcelona (España). Para la agitación se utilizaron además imanes de 1 cm de longitud.

Para la preparación de las disoluciones de metal y los patrones de calibrado se emplearon micropipetas Transferpette, comercializadas por Brand (Wertheim, Alemania). Las extracciones sólido-líquido mediante agitación se realizaron empleando el agitador rotatorio Reax 2 adquirido de Heidolph Instruments (Schwabach, Alemania), mientras que para los estudios por sonicación se empleó un baño de ultrasonidos comercializado por J.P. Selecta (Barcelona, España). La cuantificación del Cd presente en las disoluciones tras las extracciones sólido-líquido se realizó con el espectrómetro de absorción atómica AAnalyst 200 y la lámpara de cátodo hueco de Cd Lumina comercializados por PerkinElmer (Darmstadt, Alemania).

Para la filtración de las disoluciones que contenían CNTs tanto en los procedimientos de caracterización como de extracción sólido-líquido fueron necesarias jeringas de 5 mL y filtros de jeringa de nylon (tamaño de poro 0,45 µm, diámetro 13 mm), adquiridos de Filter-Lab, Barcelona (España).

- Nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, ≥99,9%) fueron adquiridos de Nanografi Nano Technology, Ankara (Turquía) y presentan las características que se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de los MWCNTs empleados.

Diámetro (nm)	Funcionalización	% peso teórico (-COOH / -OH)	Grafitizado
4-16	No funcionalizado	-	No
	Básica (OH)	3,80	
	Ácida (COOH)	2,50	
18-28	Básica (OH)	1,70	
	Ácida (COOH)	1,30	
	No funcionalizado	-	
	Ácida (COOH)	0,65	Sí
48-78	Ácida (COOH)	0,30	

3.1. Metodología para la caracterización de CNTs ácidos.

Para caracterizar los CNTs funcionalizados con ácido se llevó a cabo un método volumétrico, ya que las valoraciones ácido-base suponen una metodología sencilla y económica en comparación con el resto de las técnicas que suelen emplearse a nivel industrial. Más concretamente se llevó a cabo el método de Boehm [41,42], el cual destaca por proporcionar resultados de alta precisión empleando un procedimiento al alcance de cualquier laboratorio puesto que no requiere de una instrumentación compleja y de elevado coste.

3.1.1. Método de Boehm.

Se trata de una metodología basada principalmente en la realización de valoraciones ácido-base. Para ello, se emplean bases de diferente fortaleza tales como NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH que se hacen reaccionar con una masa determinada de CNTs. La diferente fuerza de éstas conduce a la neutralización de los distintos tipos de grupos funcionales ácidos (grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos respectivamente) presentes en la superficie de los CNTs. A continuación se toma una alícuota de la disolución y se añade HCl en exceso para neutralizar la base que no ha sido consumida por los grupos superficiales ácidos presentes en los CNTs. Por último, se valora con una de las bases de reacción el HCl que haya quedado presente en exceso y se obtiene la concentración de los grupos ácidos de los CNTs.

El procedimiento estándar para obtener resultados de alta precisión durante las valoraciones de Boehm sugiere pesar 100 mg de CNTs y añadir 50 mL de base de reacción (0,01M para NaHCO_3 y NaOH ó 0,005M para Na_2CO_3) [42]. No obstante, y al objeto de minimizar el consumo de nanotubos, en este trabajo se redujo la cantidad de CNT pesada hasta 10 mg y se comprobó si ésta influía en los resultados. De este modo, el procedimiento (Figura 7) llevado a cabo puede dividirse en dos partes principales:

- 1) Para cada base de reacción (NaHCO_3 , Na_2CO_3 o NaOH) se preparan una referencia (50 mL de base sin CNT) y una muestra (50 mL de base y 10mg de CNT) en recipientes cerrados de polipropileno

de 100 mL. Seguidamente, se llevan a agitación durante un tiempo determinado (en una placa agitadora a 1000 rpm empleando un imán de 1 cm).

- 2) Una vez transcurrido el tiempo de agitación previamente establecido, se retiran los recipientes de la placa agitadora. Para el caso de la muestra, se procede a filtrar los CNTs mediante un filtro de jeringa. Se preparan 4 alícuotas de 10 mL cada una, tanto para la referencia como para la muestra (adicionalmente también se anotarán sus respectivas masas). A continuación, se añade un exceso de HCl (20 mL) de la misma concentración que la base que se empleó al inicio. Finalmente, se procede a valorar cada una de las 8 alícuotas preparadas utilizando Na_2CO_3 0,005M como valorante y naranja de metilo como indicador.

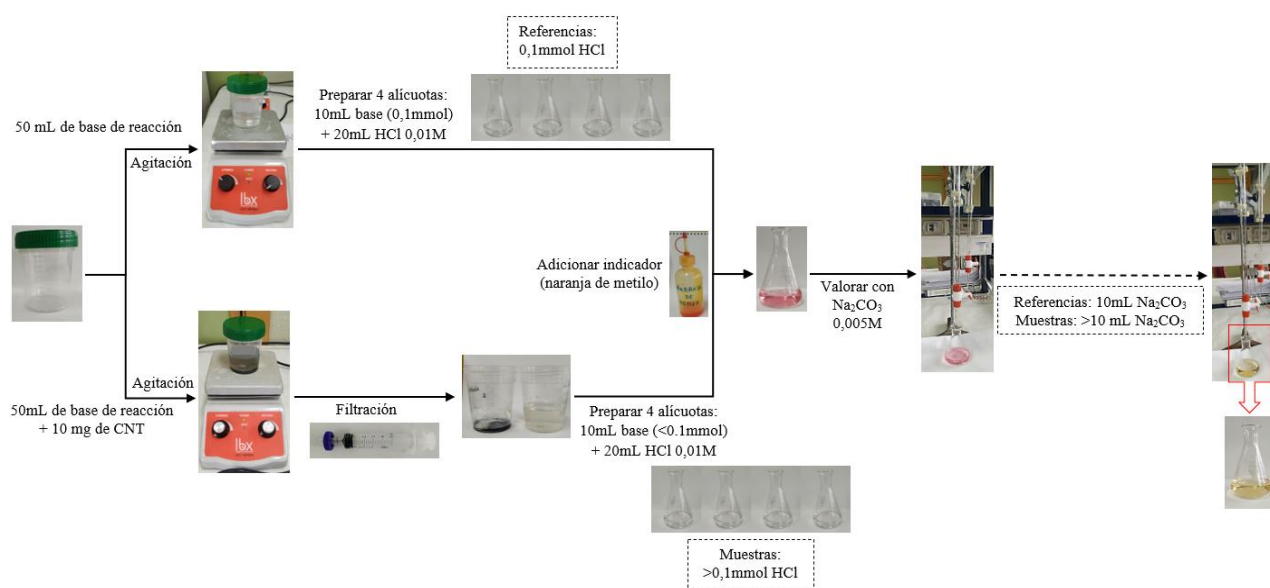


Figura 7. Procedimiento para la caracterización de CNTs ácidos.

Inicialmente, se aplicó este procedimiento a CNTs comerciales ya funcionalizados cuyo porcentaje en peso de grupos carboxílicos es conocido (como se indicó en la Tabla 1). De manera adicional a las valoraciones manuales, se llevaron a cabo valoraciones potenciométricas para una de las alícuotas de cada par referencia/muestra para así verificar que el volumen de base que se consumía en las valoraciones manuales coincidía con el volumen para el cual se producía el punto de inflexión del pH. La finalidad de este estudio reside principalmente en la optimización de una metodología que permita elaborar un procedimiento para caracterizar y cuantificar la concentración de grupos funcionales ácidos en la superficie de los CNTs.

A continuación se describirán más detalladamente los estudios realizados para cada uno de los parámetros con posible influencia en el procedimiento.

3.1.2. Influencia de las bases.

Una de las principales características que destaca en el método de Boehm es que el empleo de diferentes bases añadidas a los CNTs permite la identificación y cuantificación de diferentes grupos funcionales ácidos (Tabla 2). Por ello, se llevaron a cabo diversos experimentos en los que los CNTs fueron agitados con cada una de las bases durante el tiempo suficiente para que los grupos ácidos fuesen neutralizados. Como valorante se seleccionó el Na_2CO_3 , ya que diversos estudios han demostrado que la valoración indirecta con dicha base proporciona los resultados de mayor precisión y exactitud para el método empleado. Además, se trata de un patrón primario [42].

Tabla 2. Bases empleadas en el método de Boehm.

Base	pK _a	Desprotona	Concentración	Dilución 1:10
NaHCO_3	6,4	Carboxilos	0,1M	0,01M
Na_2CO_3	10,3	Carboxilos y lactonas	0,05M	0,005M
NaOH	15,7	Carboxilos, lactonas y fenoles	0,1M	0,01M

3.1.3. Influencia del tamaño del CNT.

Los materiales de carbono en general, y, más concretamente los CNTs poseen una estructura tridimensional compleja con poros y cavidades. Además, poseen una elevada superficie específica la cual aumentará aún más a medida que disminuya el tamaño del nanotubo. Por ello, para comprobar si el diámetro del CNT tendrá influencia en el tiempo de reacción (tiempo de agitación) y, por tanto, en la correcta cuantificación de los grupos ácidos, se seleccionaron los tamaños 4-16 nm, 18-28 nm y 48-78 nm.

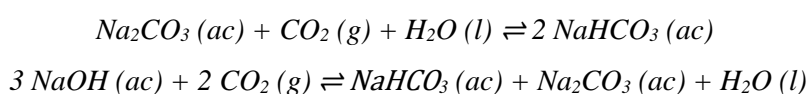
3.1.4. Influencia del tiempo de agitación.

Para asegurar la reacción completa de todos los grupos funcionales ácidos superficiales, es necesario dejar suficiente tiempo de reacción para que tengan lugar procesos de difusión dentro y fuera de los poros a los que se puede acceder mediante agua y moléculas de base. De acuerdo con lo recogido por la bibliografía, se estima que tres días son suficientes para materiales altamente funcionalizados [41]. Sin embargo, este puede variar en función de las características y propiedades de los CNTs como el diámetro, grado de funcionalización y si están o no grafitizados. Para comprobarlo, se han realizado estudios individualizados para cada uno de los CNTs de los que se dispone variando el tiempo de agitación entre 1 y 4 días.

3.1.5. Influencia del tiempo de reposo.

El procedimiento seguido a la hora de aplicar el método de Boehm se ve influenciado en gran medida por interferencias tanto internas como externas (CO_2 , configuración de la valoración, materiales

empleados, etc.). El uso de materiales de polietileno o polipropileno juegan un papel relevante en la presencia de factores perjudiciales como CO₂ o silicatos. Su uso previene la disolución de silicatos (que ocurriría en materiales de vidrio en condiciones básicas) que pudieran alterar la normalidad de la disolución. Sin embargo, el polietileno y polipropileno permiten la penetración del CO₂, lo cual también altera la normalidad. Esto significa que la exclusión simultánea de estos dos factores no puede lograrse [41]. Por ello, se realizaron experimentos en los que el tiempo transcurrido o tiempo de reposo (sin abrir los recipientes de polipropileno) antes de proceder a preparar las alícuotas y realizar las valoraciones ácido-base se varió desde 0 hasta 180 minutos. La finalidad es observar si tienen influencia en la cuantificación los equilibrios internos que se dan entre las bases empleadas y el CO₂, tales como los que se muestran a continuación:



3.2. Metodología para la caracterización de CNTs básicos.

Para caracterizar los CNTs funcionalizados con base también se empleó un método volumétrico. No obstante, en este caso se trata de una valoración ácido-base directa usando NaOH como valorante y HCl como medio de reacción. Así, será posible cuantificar los grupos básicos superficiales (-OH) existentes. El procedimiento para caracterizar la basicidad de carbones activados sugiere mezclar 500 mg de carbono con 50 mL de una disolución 0,1M de HCl [43]. En este trabajo, se aplicará sobre nanotubos de carbono y, de igual manera que para los CNTs funcionalizados con ácido, se diseñará un procedimiento donde la cantidad de CNT pesada se reducirá a 10 mg y el HCl se diluirá 1:10, para comprobar la influencia en los resultados. El procedimiento (Figura 8) seguido es el siguiente:

- 1) Se preparan una referencia (50 mL de HCl sin CNT) y una muestra (50 mL de HCl y 10 mg de CNT) en recipientes cerrados de polipropileno de 100 mL. Posteriormente, se llevan a agitación durante un tiempo determinado (en una placa agitadora a 1000 rpm empleando un imán de 1cm).
- 2) Una vez transcurrido el tiempo de agitación requerido, se retiran los recipientes de la placa agitadora. Para el caso de la muestra, se procede a filtrar los CNTs mediante un filtro de jeringa. Se preparan 4 alícuotas de 10mL cada una, tanto para la referencia como para la muestra (adicionalmente también se anotarán sus respectivas masas). Seguidamente, se procede a valorar cada una de las 8 alícuotas preparadas utilizando NaOH 0,01M como valorante.

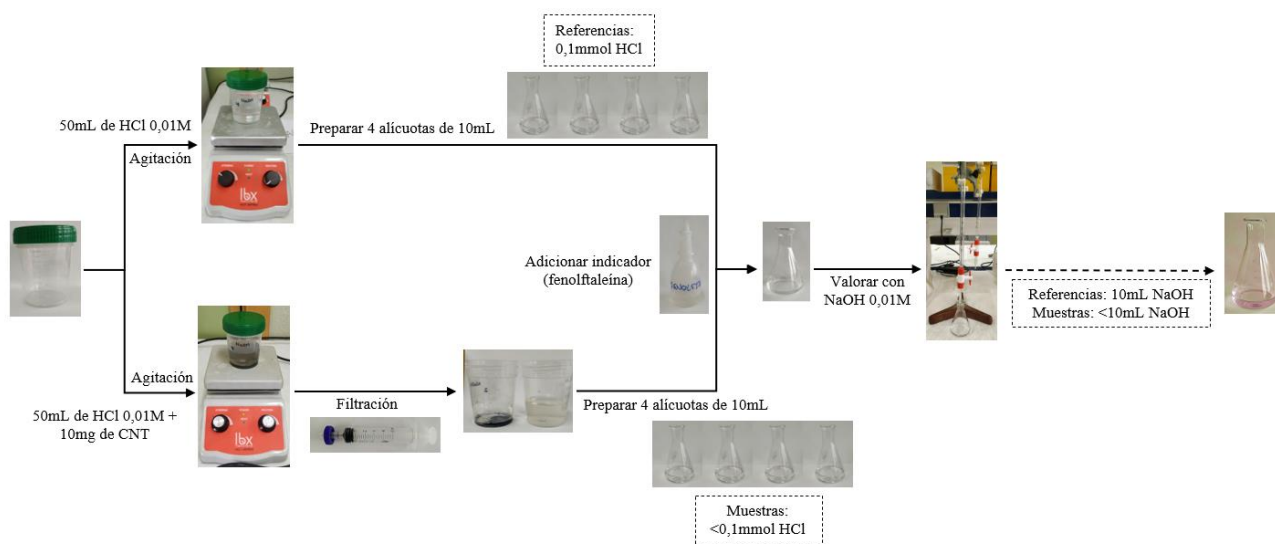


Figura 8. Procedimiento para la caracterización de CNTs básicos.

En esta ocasión se estudió la influencia del tamaño del CNT y el tiempo de agitación en el método volumétrico aplicado.

3.2.1. Influencia del tamaño del CNT.

El tamaño de los CNTs funcionalizados con base será un factor objeto de estudio por la misma razón que para los CNTs funcionalizados con ácido. En este caso, se determinará si un diámetro 4-16 nm o 18-28 nm afecta en los resultados obtenidos en la caracterización de los grupos superficiales.

3.2.2. Influencia del tiempo de agitación.

Asimismo, el tiempo que los CNTs básicos deben permanecer agitándose en la placa agitadora junto al HCl para que los procesos de difusión tengan lugar y la reacción sea completa será una variable a estudiar. Según datos bibliográficos para carbones activados, la basicidad superficial total ha sido determinada tras agitar durante 48 horas [43]. En este trabajo, se comprobará como influye este tiempo para el caso de nanotubos de carbono variándolo entre 1 y 4 días.

3.3. Metodología para la funcionalización de CNTs mediante ácido.

De los métodos de funcionalización que se mostraron en la Figura 4, se seleccionó uno covalente (químico) mediante una oxidación con ácido. En los trabajos realizados por Dillon et al. se concluye que el tratamiento con HNO_3 de CNTs provoca la formación de un "recubrimiento uniforme y reactivo" en éstos. Así, la mayor parte de la funcionalización creada por el tratamiento con ácido está presente en forma de fragmentos carbonáceos carboxilados (CCFs). Estos CCFs quedan adsorbidos en la superficie de los CNTs, en lugar de como grupos $-\text{COOH}$ en las paredes laterales de los CNTs. Su eliminación

sería posible mediante un tratamiento posterior con NaOH. En la Figura 9, se muestra de manera esquemática el proceso completo que tendría lugar [63,64].

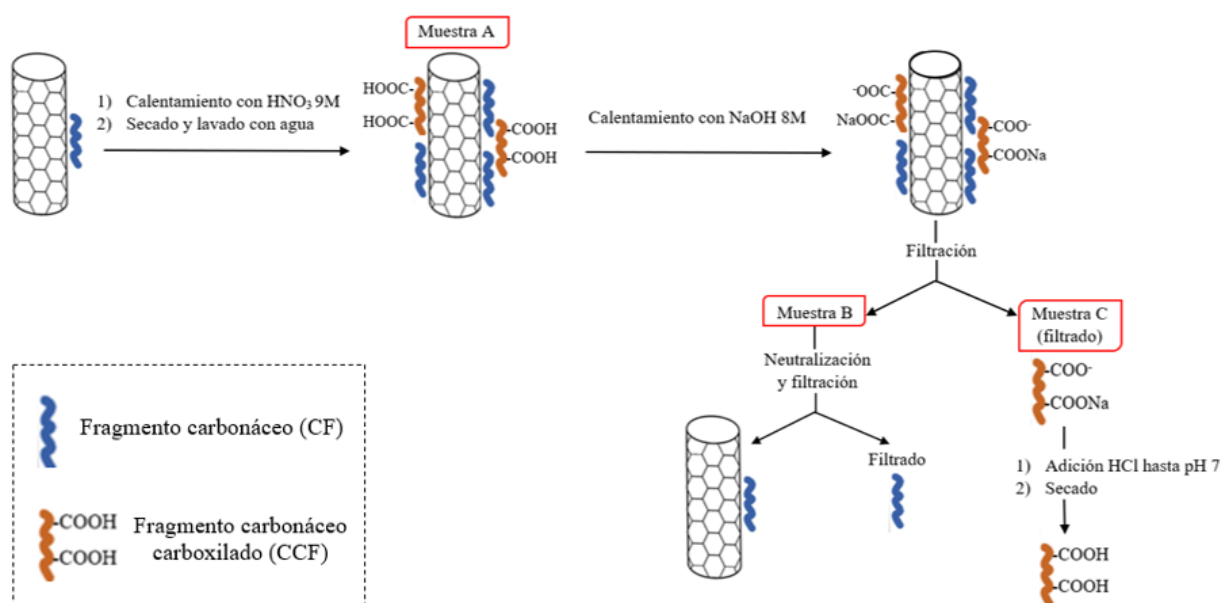


Figura 9. Representación esquemática del proceso de eliminación de CF y CCF.

En nuestro caso, dado que el objetivo será obtener el mayor porcentaje de grupos ácidos superficiales, no procederemos a eliminar dichos fragmentos. Así pues, la funcionalización de los CNTs se realizó siguiendo el procedimiento que se muestra en la Figura 10:

- 1) Los MWCNTs sin funcionalizar se calentaron a reflujo con un volumen de HNO_3 9M a 100°C durante un tiempo determinado en un matraz de fondo redondo.
- 2) Posteriormente, el ácido se secó en estufa a 110°C durante toda la noche.
- 3) A continuación, los CNTs se lavaron con un exceso de agua MQ y se volvieron a secar durante aproximadamente 30 minutos.

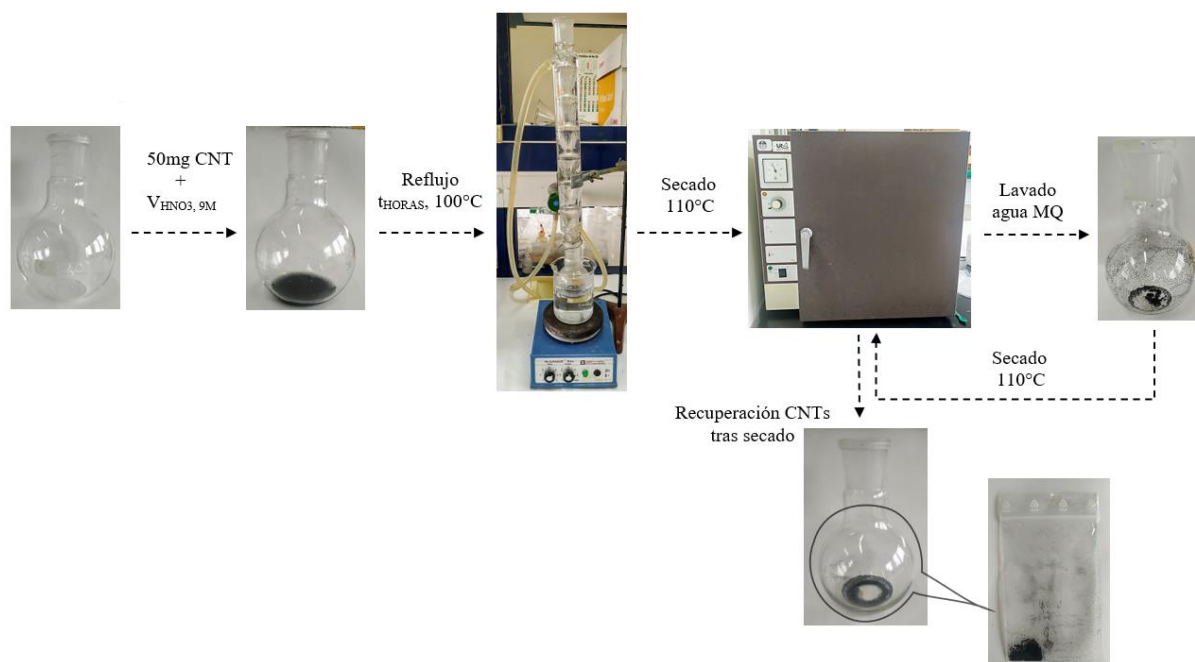


Figura 10. Procedimiento de funcionalización de CNTs con HNO_3 .

Este procedimiento se aplicó a dos de los CNTs comerciales sin funcionalizar disponibles, uno de ellos con 4-16 nm de diámetro y sin grafitizar y, otro con 18-28 nm de diámetro grafitizado. Las variables que se estudiaron fueron el volumen de ácido adicionado y el tiempo que los CNTs se mantenían a reflujo, para de este modo comprobar la influencia de ambos en el método empleado.

3.3.1. Volumen de HNO_3 añadido.

El volumen de HNO_3 adicionado a los CNTs será una de las variables a estudiar puesto que este podría tener cierta influencia sobre el grado de funcionalización obtenido. Así, basándonos en estudios precedentes como los realizados por Hu y col. [65] se realizaron una serie de experimentos donde el volumen de HNO_3 añadido fue de 5 mL, 7,5 mL y 10 mL. En todos los casos la masa de CNTs se fijó en 50 mg, con el fin de comprobar la influencia del volumen de ácido por exceso y por defecto en el número de grupos funcionales ácidos que se logran introducir en la superficie de estas nanoestructuras.

3.3.2. Tiempo de calentamiento a reflujo.

El tiempo de calentamiento a reflujo que se mantenían los CNTs con el volumen de HNO_3 fue otra de las variables introducidas en el procedimiento. Según el protocolo de Salzmán para modificar este tipo de nanoestructuras los CNTs sin funcionalizar se deben mantener a reflujo en HNO_3 durante 1-24h [64]. Dado que la finalidad de este trabajo es reducir costes, tiempos y aplicar el procedimiento a una menor masa de CNTs a escala laboratorio, se ensayaron tiempos de 1, 2 y 3 horas para cada uno de los volúmenes de ácido anteriormente indicados.

3.3.3. Aplicación del método de Boehm previamente optimizado.

Finalmente, para comprobar el grado de funcionalización obtenido se procedió a aplicar el método de Boehm (procedimiento Figura 7) sobre los CNTs comerciales inicialmente sin funcionalizar que habían sido sometidos al procedimiento de funcionalización con HNO_3 . Para ello se fijaron los parámetros, tales como el tiempo de agitación y el tiempo de reposo, de acuerdo con los resultados obtenidos para dos de los CNTs funcionalizados comerciales (de mismo diámetro y características estructurales) que fueron caracterizados con anterioridad. En este caso, tan solo se empleó como base de reacción el NaHCO_3 , para así cuantificar específicamente los grupos carboxílicos. La finalidad reside en poder realizar una comparativa entre ambos CNTs, los CNTs funcionalizados a escala industrial mediante procesos que implican elevado coste y complejidad frente a los CNTs funcionalizados en laboratorio mediante un procedimiento sencillo y económico.

3.4. Sistemas de extracción con CNTs para la separación de metales en aguas naturales.

Se llevaron a cabo extracciones sólido-líquido empleando dos variantes: extracción con agitación empleando un agitador rotatorio, o bien, extracción mediante aplicación de ultrasonidos. En ambos casos, empleamos CNTs funcionalizados con ácido, los cuales constituirán la superficie sólida sobre la cual el metal se adsorberá. Como metal seleccionamos el cadmio, puesto que se trata de un elemento considerado no esencial y extremadamente tóxico para los organismos vivos tanto por su vida media prolongada como por su fácil movilidad (especialmente a pH ácido en forma de complejos y sales).

El procedimiento (Figura 11) llevado a cabo fue el siguiente:

- 1) Preparación de la muestra: en todos los casos se preparó con agua MQ, a pH 6 y con un contenido de 1 mg L^{-1} de Cd. Para ello, se tomó el volumen necesario de una disolución intermedia de 10 mg L^{-1} de Cd preparada a partir de la disolución patrón de Cd y se añadió a un matraz junto con agua MQ, sin llegar a la línea de enrase. Tras homogeneizar el contenido del matraz se ajustó el pH adicionando alícuotas de NaOH de concentración 0,1M o 0,01M según fuera necesario. Una vez alcanzado pH 6, se enrasó el matraz.
- 2) Extracción sólido-líquido: en un tubo de ensayo se pesaron 5 mg de CNT y, a continuación, se añadieron 10 mL de la muestra. A continuación, se procedió a la extracción empleando un agitador rotatorio a 52 rpm durante 1 h, o bien, aplicando ultrasonidos durante un tiempo determinado. Una vez transcurrido dicho tiempo, se retiraron los tubos y se procedió a filtrar con un filtro de jeringa para retirar los CNTs y obtener una disolución libre de los mismos que contenga el Cd que no haya sido extraído por los CNTs.
- 3) Obtención de la señal (absorbancia) en el espectrómetro de absorción atómica (AA) de llama utilizando una lámpara de cátodo hueco de Cd de las disoluciones resultantes de la extracción.

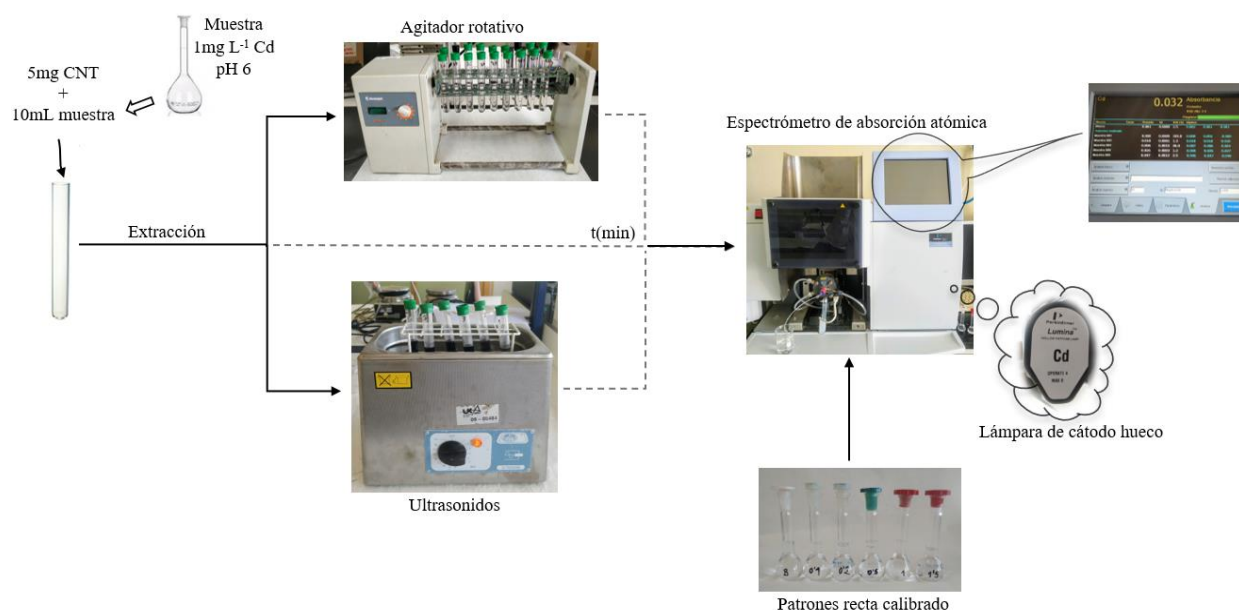


Figura 11. Procedimiento para la extracción y cuantificación de cadmio empleando CNTs.

Mediante este procedimiento se llevaron a cabo una serie de extracciones sólido-líquido donde se emplearon distintos CNTs (de diámetros 4-16 nm y 18-28 nm grafitizado) previamente funcionalizados con HNO₃ en el laboratorio. Asimismo, se llevó a cabo el mismo proceso empleando CNTs funcionalizados comerciales de las mismas características. De este modo será posible evaluar la eficacia de los CNTs funcionalizados a escala de laboratorio para la extracción de Cd en aguas naturales.

3.4.1. Condiciones de la muestra y la extracción.

Las condiciones de pH en las que se preparó la muestra fueron fijadas previamente debido a que, de acuerdo con estudios precedentes, para que la superficie del CNT oxidado esté cargada negativamente y poder lograr la adsorción de los iones metálicos, los experimentos de adsorción se deben llevar a cabo a pH 6 [66]. Asimismo a dicho pH aseguramos que el cadmio se encuentre en disolución como Cd²⁺ y que no se produzca su precipitación [67].

Con respecto a la masa añadida de CNTs y la concentración de metal, seleccionamos 5 mg y 1 mg L⁻¹ respectivamente con el fin de asegurar que los nanotubos se encontraran en exceso.

3.4.2. Extracciones mediante agitación / aplicación de ultrasonidos.

Como ya se indicó con anterioridad, las extracciones sólido-líquido se llevaron a cabo empleando dos variantes: agitación y sonicación. En primer lugar, se realizaron estudios empleando un agitador rotatorio durante 1 hora. Luego, se continuaron realizando estos experimentos pero mediante la aplicación de ultrasonidos. El tiempo de sonicación varió entre 1 y 30 minutos cuando se empleaban

como sistemas de extracción los CNTs funcionalizados con HNO_3 mientras que, para el caso de los CNTs funcionalizados comerciales, este se varió entre 1 y 5 minutos.

3.5. Cálculo de parámetros estadísticos.

El empleo de la estadística es fundamental para garantizar la exactitud y precisión de los resultados obtenidos experimentalmente. Por ello, a la hora de expresar los resultados se calcularon parámetros estadísticos tales como la media aritmética, desviación estándar y desviación estándar relativa. También fue necesario aplicar una prueba estadística denominada contraste de Dixon o contraste Q para detectar un posible valor anómalo en un conjunto de réplicas. A continuación se describen brevemente cada una de ellos.

- Media aritmética. Necesaria para expresar el resultado y la medida de un conjunto de réplicas realizadas bajo las mismas condiciones experimentales. Se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

- Desviación estándar. Empleada para expresar el error asociado a las medidas realizadas para un conjunto de réplicas bajo las mismas condiciones experimentales. Se calcula mediante la expresión:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

- Desviación estándar relativa. La desviación estándar relativa fue calculada teniendo en cuenta la desviación estándar de los volúmenes consumidos en las valoraciones para cada una de las parejas de referencia/muestra con respecto a los mmol/gCNT determinados en cada caso. La expresión es la siguiente:

$$\left(\frac{s}{y}\right)^2 = \left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2$$

$$s = y \cdot \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2}$$

donde;

s_a : desviación estándar del volumen de valorante consumido por la referencia

a : volumen medio de valorante consumido en las valoraciones por la referencia

s_b : desviación estándar del volumen de valorante consumido por la muestra

b : volumen medio de valorante consumido en las valoraciones por la muestra

y : mmol/gCNT

- Contraste Q-Dixon. Permite identificar y rechazar valores atípicos de un conjunto de datos para un nivel de confianza dado.

Para aplicar el contraste de Dixon se ordenan los datos de manera creciente y a continuación se identifica el valor menor y mayor de la serie de datos. Posteriormente se calcula la Q experimental teniendo en cuenta el valor considerado como sospechoso mediante la siguiente expresión:

$$Q_{\text{experimental}} = \frac{|x_{\text{sospechoso}} - x_{\text{más próximo}}|}{(x_{\text{mayor}} - x_{\text{menor}})}$$

Por último, la Q calculada con los datos experimentales se compara con la Q crítica (valor de Q tabulado en tablas estadísticas) para el límite de confianza deseado. Si se cumple que para el intervalo de confianza dado la $Q_{\text{experimental}} > Q_{\text{crítica}}$, el valor se rechaza (es atípico).

4. RESULTADOS.

A continuación se presentarán y discutirán los resultados obtenidos para la caracterización, funcionalización y aplicación de los CNTs como sistemas de extracción de metales. En la Figura 12 se muestra una clasificación de los CNTs que se han empleado para realizar este estudio.

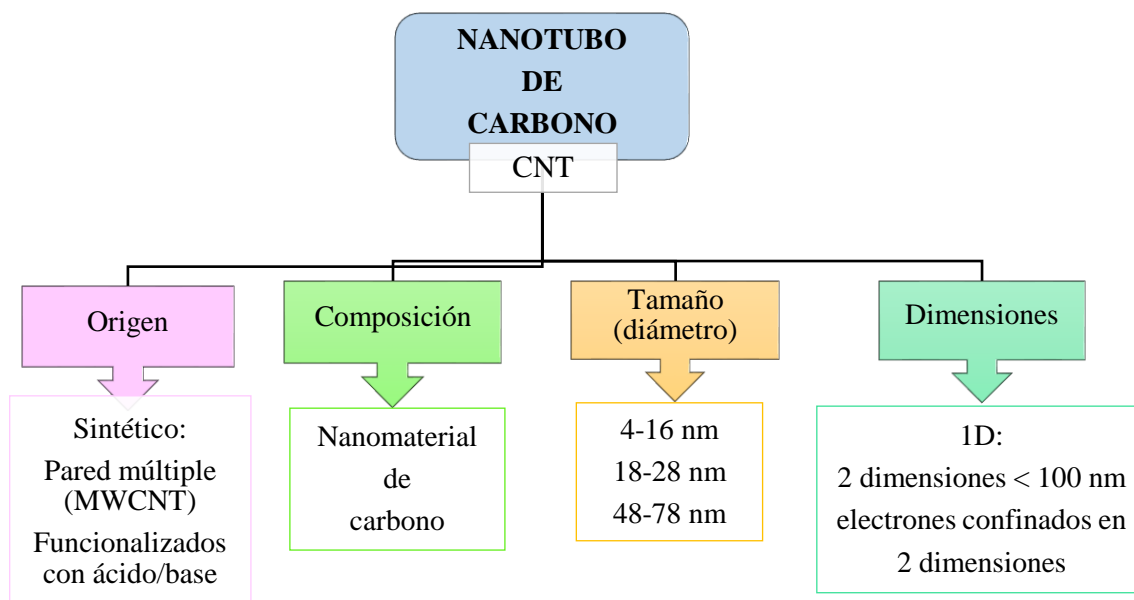


Figura 12. Clasificación de los CNTs empleados en el estudio.

4.1. Caracterización de CNTs ácidos.

En primer lugar, se comenzará con una descripción de las distintas expresiones matemáticas que se emplearon para realizar el cálculo del número de moles de los grupos funcionales presentes en los CNTs estudiados.

Según la base que constituye el medio de reacción de los CNTs, es posible determinar el número de moles de un grupo funcional determinado. Así, cuando NaHCO_3 es la base de reacción es posible determinar el número de moles de grupos carboxílicos presentes en la superficie de los CNTs, puesto que esta neutraliza dicho grupo funcional:

$$n(\text{carboxilos}) = n(\text{CNT} + \text{NaHCO}_3)$$

Para el caso del número de moles de grupos lactónicos, este será igual a la diferencia entre el número de moles de grupos funcionales que han reaccionado con Na_2CO_3 y los grupos funcionales carboxílicos que ha neutralizado el NaHCO_3 :

$$n(\text{lactonas}) = n(\text{CNT} + \text{Na}_2\text{CO}_3) - n(\text{CNT} + \text{NaHCO}_3)$$

Por último, dado que la base de mayor fortaleza NaOH neutraliza además de los grupos anteriores los fenoles, el cálculo del número de moles de grupos fenólicos podrá llevarse a cabo por diferencia entre el número de moles de grupos funcionales que han reaccionado con NaOH y el número de moles de grupos funcionales que reaccionan con Na₂CO₃:

$$n(\text{fenoles}) = n(\text{CNT} + \text{NaOH}) - n(\text{CNT} + \text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Así pues, teniendo en cuenta las expresiones anteriores se llevó a cabo el cálculo del número de moles de grupos carboxílicos del siguiente modo:

$$\text{mmol reaccionantes referencia} = \text{mmol HCl añadidos inicialmente} - \text{mmol HCl en exceso referencia}$$

$$\text{mmol reaccionantes muestra} = \text{mmol HCl añadidos inicialmente} - \text{mmol HCl en exceso muestra}$$

$$\text{mmol HCl añadidos inicialmente} = 20 \text{ mL} \cdot [\text{HCl}]_{\text{inicial}}$$

$$\text{mmol HCl en exceso referencia/muestra} = 2 \cdot V_{\text{valorante}} \cdot M_{\text{valorante}} \quad (1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 : 2 \text{ mol HCl})$$

$$V_{\text{valorante}} = \bar{V} \text{ valorante consumido por referencias/muestras}$$

Para los volúmenes, se aplicó un factor de corrección de 10 mg (masa teórica de las alícuotas) con la finalidad de ajustar los valores medidos (masas reales alícuotas) respecto a una escala común:

$$V \text{ consumido de valorante corregido} = \frac{V \text{ consumido valorante} \times \text{Factor corrección (10 mg)}}{\text{Masa alícuota (g)}}$$

Finalmente, los mmol/g CNT y el porcentaje en peso de grupos carboxílicos se determinaron del siguiente modo:

$$\frac{\text{mmol}}{\text{g CNT}} = \frac{(\text{mmol reaccionantes referencia} - \text{mmol reaccionantes muestra})}{\text{g CNT}}$$

$$\frac{\text{g -COOH}}{\text{g CNT}} = \frac{(\text{mmol/g CNT}) \times \text{PM COOH}}{1000}$$

$$\% \text{ peso -COOH} = \frac{\text{g -COOH}}{\text{g CNT}} \times 100$$

4.1.1. Estudios preliminares.

Se realizaron una serie de estudios preliminares para comprobar si el método de Boehm funcionaba bajo las condiciones experimentales que se querían establecer, es decir, una menor masa de CNTs para concentraciones bajas de base de reacción. Así, de los CNTs de los que disponíamos comenzamos

seleccionando uno de cada diámetro (4-16 nm, 18-28 nm y 48-78 nm grafitizado) para estudiar el comportamiento de cada uno de los CNTs y comprobar si el tamaño tiene influencia significativa al aplicar el método de Boehm para un mismo tiempo de reacción (1 día de agitación). Los resultados que se obtuvieron quedan recogidos en la Tabla I.1 del Anexo I y se representan en la Figura 13.

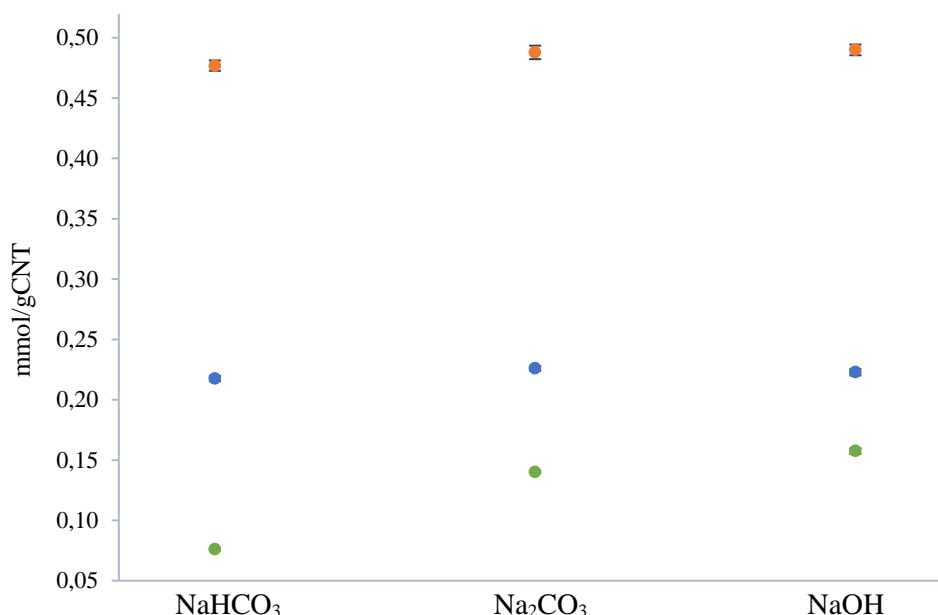


Figura 13. Influencia del tamaño del CNT para 1 día de agitación. ● 4-16 nm ● 18-28 nm ● 48-78 nm

Como se puede observar, la concentración de grupos que contienen oxígeno aumenta del NaHCO₃ al NaOH para un mismo tamaño de CNT. Esto podría indicar que se ha producido la desprotonación de los distintos grupos ácidos en función de la base de reacción añadida.

Si atendemos al porcentaje en peso de grupos carboxílicos determinados experimentalmente y lo comparamos con el teórico, se puede comprobar que para CNTs de diámetro 4-16 nm y 18-28 nm no grafitizados un día de agitación no sería suficiente, ya que el porcentaje cuantificado experimentalmente es inferior al teórico, como se muestra en la Tabla 3. Sin embargo, para el caso del CNT de diámetro 48-78 nm grafitizado, 1 día de agitación parece ser suficiente, lo cual coincide con lo que Johannes Ackermann y Anke Krueger postulan: después de un día, más del 98% de los grupos funcionales de superficie ya han reaccionado con la disolución de la base [41]. Posiblemente, la diferencia con los CNTs anteriores se deba a que el tamaño de partícula es mayor, existen menos impedimentos estéricos y está grafitizado. La grafitización (recocido a alta temperatura) es capaz de eliminar partículas metálicas de catalizador, además de defectos estructurales tanto internos como externos de los CNTs. Además, el espaciado entre las capas del MWCNT disminuye debido al aumento de la temperatura en el tratamiento térmico al cual son sometidos [68]. Por tanto, el tiempo de reacción necesario entre la base y los grupos

ácidos será menor, ya que al existir un menor espaciado entre capas los periodos de difusión requeridos serán menores.

Por ello, a la vista de los resultados, es posible concluir que en función del diámetro y características estructurales del CNT el tiempo de agitación necesario para cuantificar la totalidad de los grupos ácidos superficiales difiere.

Tabla 3. Comparativa del porcentaje en peso de -COOH experimental y teórico para 1 día de agitación.

Diámetro (nm)	% peso -COOH experimental	% peso -COOH teórico
4-16	2,15	2,50
18-28	0,98	1,30
48-78	0,34	0,30

Al objeto de disponer de las curvas de valoración correspondientes se realizaron valoraciones potenciométricas sobre una de las cuatro alícuotas de cada pareja de referencia/muestra para cada base de reacción. Estas se muestran en las Figuras 14, 15 y 16. En todas ellas se puede observar que para un mismo volumen de valorante añadido, el pH de la muestra es ligeramente más ácido que el de la referencia. Esto corrobora que, en el caso de las muestras, los grupos ácidos presentes en la superficie del CNT consumen un cierto volumen de la base de reacción durante el periodo de agitación. Por ello, al añadir el HCl se consumirá una menor concentración de éste para neutralizar la base en cuestión y el pH resultará más ácido. Por otro lado, se observa que el pH del punto de equivalencia para NaHCO_3 y Na_2CO_3 oscila entre 4,2 y 4,39, mientras que para el NaOH alcanza un valor de entre 4,5 y 4,95. El punto de equivalencia teórico para ambas bases débiles se alcanza a pH 5,1 mientras que para la base fuerte este está a pH 7,0. Las diferencias obtenidas en nuestro caso coinciden con las mostradas en la bibliografía, en la que la influencia del CO_2 y las reacciones secundarias desplazan el punto de equivalencia a pH 5,1 [42].

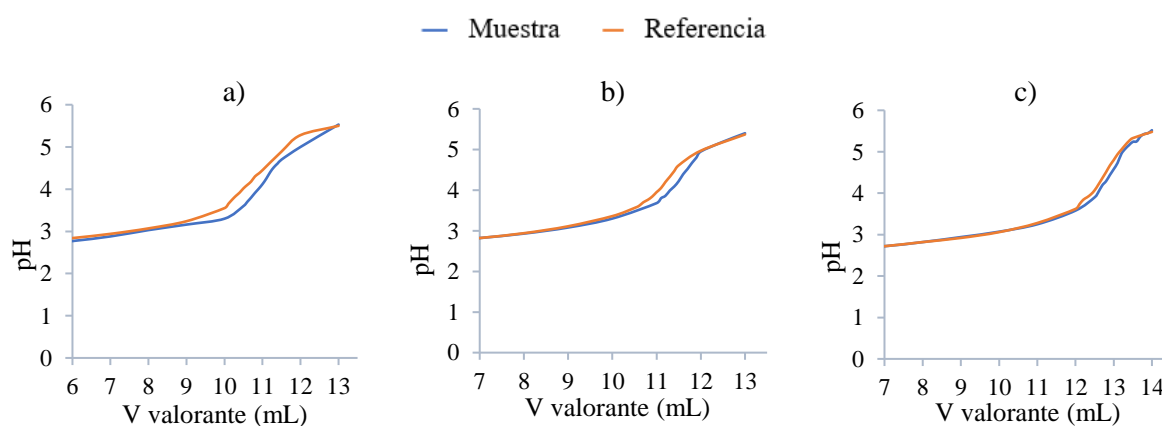


Figura 14. Valoración potenciométrica para CNT 4-16nm: a) NaHCO_3 b) Na_2CO_3 c) NaOH

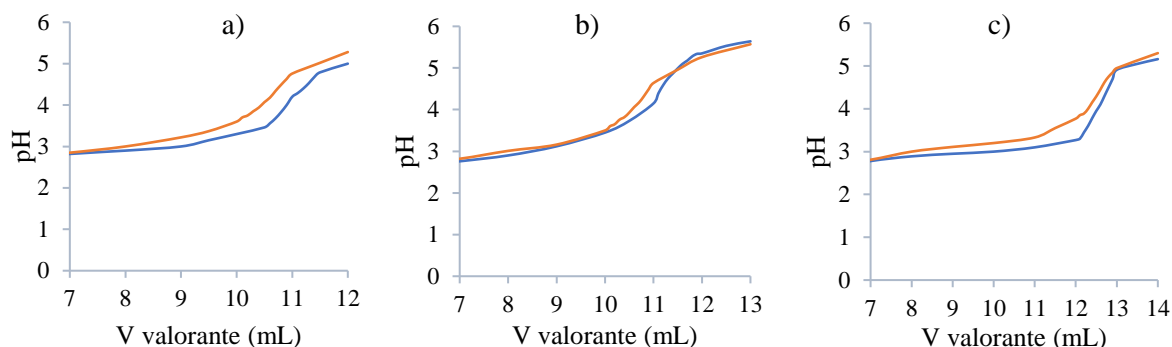


Figura 15. Valoración potenciométrica para CNT 18-28nm: a) NaHCO₃ b) Na₂CO₃ c) NaOH

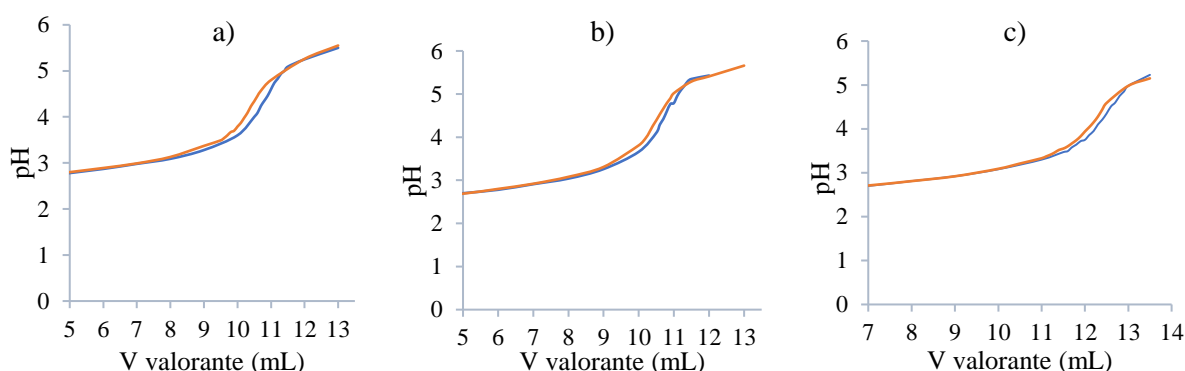


Figura 16. Valoración potenciométrica para CNT 48-78nm: a) NaHCO₃ b) Na₂CO₃ c) NaOH

- Otras observaciones:

A la hora de pasar la muestra a través del filtro de jeringa para retirar los CNTs ocurrió lo siguiente:

- 4-16 nm: los CNTs quedan retenidos en el filtro y la filtración es efectiva. Es posible filtrar los 40 mL totales con tan solo un filtro de jeringa fácilmente. Existe una gran cantidad de CNTs en suspensión y algunos conglomerados superficiales. Al finalizar el proceso queda una pequeña cantidad de éstos en el fondo del bote de polipropileno.
- 18-28 nm: en este caso, la dificultad de la filtración fue media. También fue necesario un solo filtro, sin embargo, la presión a ejercer fue mayor para los últimos 5-10 mL. Se observaban una menor cantidad de nanopartículas en suspensión y, en su mayoría, decantaban tras cesar la agitación.
- 48-78 nm grafitizado: constituyen la mayor dificultad de filtrado debido a su mayor tamaño. Se requirieron dos filtros de jeringa, puesto que la saturación de este se producía aproximadamente tras filtrar los primeros 20 mL. Al cesar la agitación una gran parte de los CNTs decantaban al fondo del recipiente contenedor.

En todos los casos, el filtrado presentaba un color amarillento como se muestra en la Figura 17.

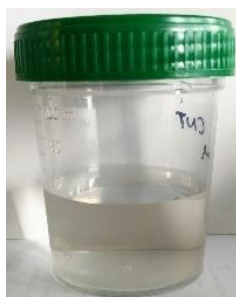


Figura 17. Aspecto de la disolución tras filtrar los CNTs.

4.1.2. Influencia del tiempo de agitación en CNTs de tamaño 18-28 nm no grafitizados.

Una vez realizados los estudios preliminares y, sabiendo que la metodología diseñada proporciona resultados para las condiciones experimentales establecidas comenzamos seleccionando uno de los CNTs con el fin de realizar un estudio más exhaustivo. Así, seleccionamos el CNT de diámetro intermedio (18-28 nm) no grafitizado en el cual intuimos que 1 día de agitación no era suficiente para cuantificar la totalidad de grupos superficiales que contienen oxígeno. Los resultados que se obtuvieron quedan recogidos en la Tabla I.2 del Anexo I y se representan en la Figura 18.

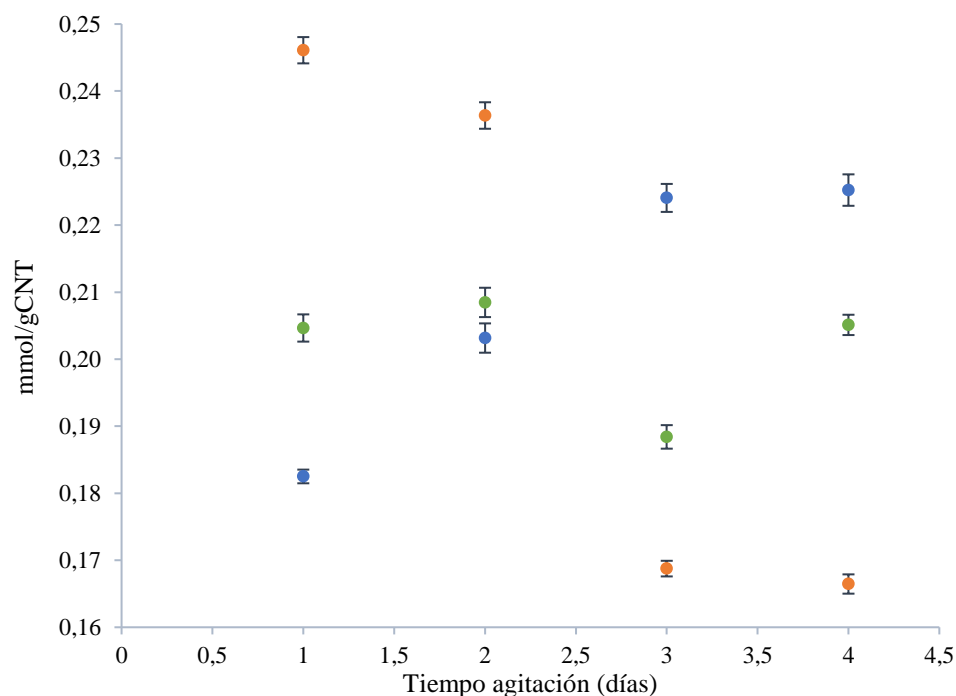


Figura 18. Influencia del tiempo de agitación CNT 18-28 nm. ●NaHCO₃ ●Na₂CO₃ ●NaOH

La gráfica muestra como la tendencia en la concentración de grupos ácidos cuantificados según el tiempo que permanecen en agitación es variable en función de la base de reacción empleada. Para el caso del NaHCO_3 , se observa que el número de mmol/g CNT aumenta a medida que lo hace el tiempo de agitación, es decir, un tiempo de reacción más prolongado permite que reaccionen un mayor número de grupos carboxílicos con la base. Entre 3 y 4 días, dicho valor se puede considerar prácticamente constante. Esto coincide con los resultados obtenidos por Ackermann y Krueger los cuales observaron que no se producen cambios significativos en la cuantificación de grupos que contienen oxígeno sobre nanomateriales de carbono después de 3 días [41].

El Na_2CO_3 y NaOH muestran la misma tendencia para 1 y 2 días de agitación. Además, visualizamos gráficamente como los mmol de grupos ácidos siguen la tendencia: $\text{NaHCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NaOH}$. Esto sugiere la posible existencia de grupos lactónicos y fenólicos, además de los carboxílicos cuantificados empleando NaHCO_3 . No obstante, para ambas bases (Na_2CO_3 y NaOH) el número de mmol/g CNT cuantificados en 1 y 2 días es inferior a los correspondientes a 3 y 4 días de agitación. Además, el porcentaje en peso de grupos carboxílicos indicados por el fabricante para este CNT es de 1,3%. Sin embargo, los valores obtenidos experimentalmente al emplear NaHCO_3 como base de reacción son de 0,82, 0,91, 1,01 y 1,01% para 1, 2, 3 y 4 días respectivamente. Esto también indica que, pese a la estabilización del número de mmol/g CNT de grupos carboxílicos cuantificados a partir de 3 días, no se han determinado la totalidad de los mismos. Esto podría ser debido, entre otros, a los equilibrios de carbonatación, pérdidas de CO_2 , además de otros factores influyentes a la hora de ejecutar el procedimiento.

4.1.3. Influencia del tiempo de reposo antes de valorar en CNTs de tamaño 18-28 nm no grafitizados.

Para comprobar la influencia del CO_2 y los equilibrios que tienen lugar durante el contacto de los grupos ácidos superficiales y la base de reacción se procedió a mantenerlos en agitación durante 3 días. Sin embargo, se esperó un tiempo determinado antes de proceder a abrir los botes que contenían tanto las referencias como las muestras y aplicar el método de Boehm. Nuevamente, el estudio se realizó sobre el CNT de tamaño intermedio no grafitizado y la influencia del tiempo de espera antes de abrir los botes que contenían las referencias/muestras y proceder a valorar se comprobó aplicando el método de Boehm para 0, 1, 2 y 3 horas de reposo. Los resultados que se obtuvieron quedan recogidos en la Tabla I.3 del Anexo I y se representan en la Figura 19. En la Tabla 4 se incluye además el cálculo del incremento de los mmol/gCNT y el porcentaje en peso de los grupos carboxílicos según el tiempo de reposo.

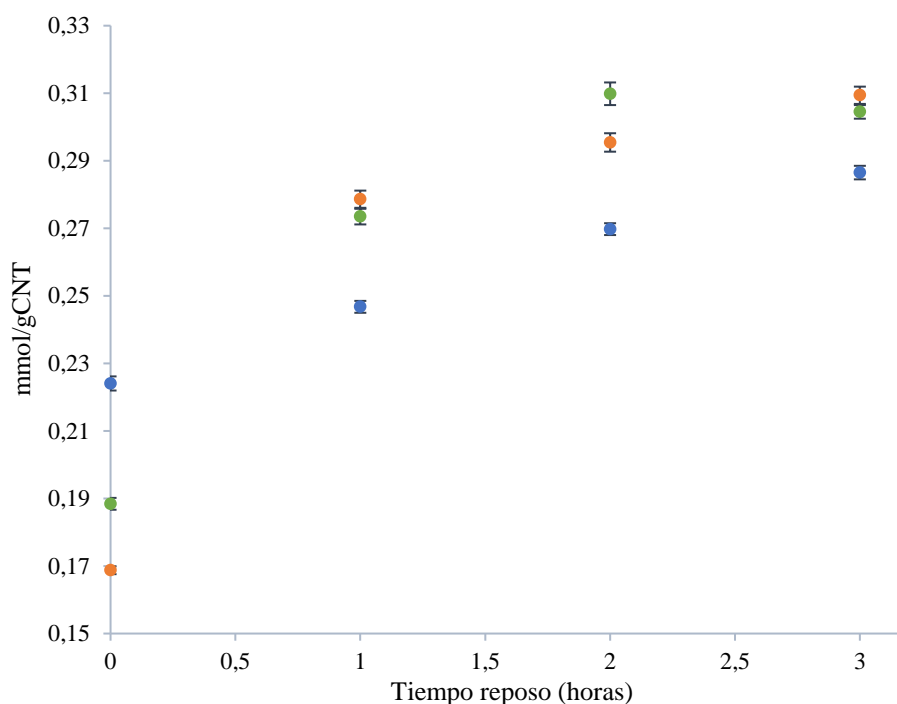


Figura 19. Influencia del tiempo de reposo CNT 18-28nm (3 días de agitación). ●NaHCO₃ ●Na₂CO₃ ●NaOH

Tabla 4. Incremento de los mmol/g CNT y el porcentaje en peso de -COOH según el tiempo de reposo.

t_x reposo (horas)	Base	$\Delta(t_x-t_{x-1})$ mmol/gCNT	$\Delta(t_x-t_{x-1})$ % peso -COOH
0	NaHCO ₃	-	-
	Na ₂ CO ₃	-	-
	NaOH	-	-
1	NaHCO ₃	0,0227	0,10
	Na ₂ CO ₃	0,1099	-
	NaOH	0,0850	-
2	NaHCO ₃	0,0230	0,10
	Na ₂ CO ₃	0,0168	-
	NaOH	0,0364	-
3	NaHCO ₃	0,0167	0,08
	Na ₂ CO ₃	0,0140	-
	NaOH	-0,0054	-

Tal y como se observa, de 0 a 2 horas de reposo la tendencia va en aumento, es decir, el número de grupos ácidos que han reaccionado con la respectiva base es mayor. A 3 horas, el incremento es menos notable e incluso menor para el NaOH. Esta tendencia puede observarse más claramente si nos referimos al porcentaje en peso de grupos carboxílicos cuantificados al emplear NaHCO₃ pasando desde el 1,01% sin reposo, hasta el 1,29% para 3 horas. Como ya se indicó anteriormente, el porcentaje en peso de grupos carboxílicos proporcionado por el fabricante para este CNT es de 1,3%.

Adicionalmente, es posible visualizar nuevamente que, a partir de 1 hora de reposo, se desprotonan los carboxilos, carboxilos + lactonas y carboxilos + lactonas + fenoles para el NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH respectivamente. Para 2 horas de reposo, puede apreciarse claramente como los mmol/g CNT siguen la tendencia: $\text{NaHCO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH}$, lo cual indica la posible existencia de lactonas y fenoles además de los grupos carboxílicos.

De este modo, se puede afirmar que mantener los botes cerrados un tiempo determinado antes de proceder a valorar afecta de manera significativa a los resultados obtenidos. Dado que entre 2 y 3 horas el incremento es menos significativo e incluso la concentración descende para una de las bases de reacción, es posible concluir que las mejores condiciones para un CNT con un diámetro de 18-28 nm y no grafitizado son 3 días de agitación y 2 horas de reposo.

4.1.4. Influencia del tiempo de agitación antes de valorar para CNTs de diferente tamaño y/o características.

Una vez estudiado y optimizado el método de Boehm para los CNTs no grafitizados de tamaño intermedio, se estudiaron el resto de los CNTs funcionalizados disponibles (4-16 nm, 18-28 nm grafitizado y 48-78 nm grafitizado). En todos los casos se mantuvo un tiempo de reposo de 2 horas. Los resultados que se obtuvieron quedan recogidos en la Tabla I.4 del Anexo I y se representan en la Figura 20.

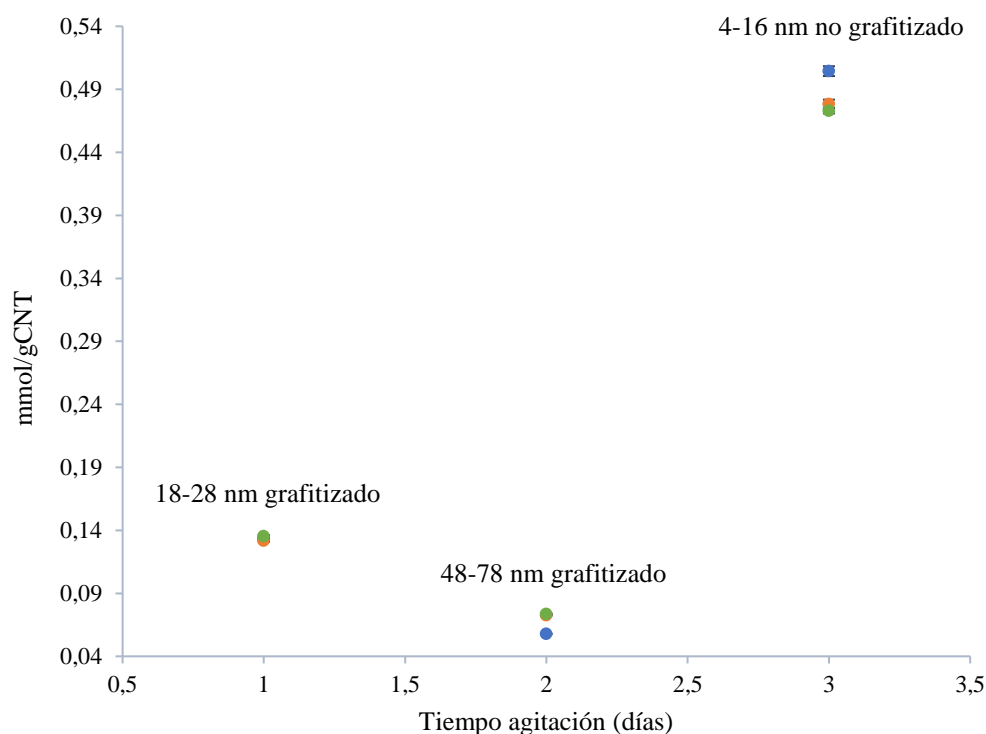


Figura 20. Influencia del tiempo de agitación para CNTs de diferente tamaño. ● NaHCO_3 ● Na_2CO_3 ● NaOH

A la vista de los resultados es posible intuir que los grupos ácidos (carboxilos, lactonas y fenoles) presentes en la superficie de estos CNTs son en su mayoría grupos carboxílicos puesto que, para las bases de reacción Na_2CO_3 y NaOH los mmol/gCNT cuantificados no varían significativamente con respecto a los determinados por el NaHCO_3 . Para el caso del CNT de 4-16 nm de diámetro grafitizado, los valores de concentración de grupos ácidos difieren en mayor medida en comparación con los otros dos CNTs estudiados. Posiblemente esto sea debido a las características estructurales y el menor tamaño que presenta dicho CNT ya que, una mayor área específica podría conducir a un número de equilibrios intrínsecos y extrínsecos superior en el nanomaterial. Según la bibliografía, esto ocurre para la mayoría de los materiales de carbono que han sido funcionalizados y posteriormente caracterizados. Si se calculan los grupos ácidos individuales (carboxilos, lactonas y fenoles) existe una mayor proporción de grupos $-\text{COOH}$ en comparación con el resto. Además, existen errores y variabilidad debido a la existencia de grupos fenólicos y derivados hidroxilos con pK_a similares. Estudios como los de Ackermann y Krueger lo demuestran en los resultados que obtienen cuando aplican el método a materiales de carbono de diferentes características [41].

Finalmente, es posible concluir lo siguiente:

- 4-16 nm no grafitizado: para 1 día de agitación se cuantificaba un 0,35% menos de grupos ácidos con respecto al valor teórico. Dado que se trata del CNT de menor tamaño y, además no grafitizado es de esperar que los tiempos de difusión y reacción sean mayores debido a su mayor superficie activa y mayores distancias entre capas. De ahí que se requiera un tiempo de agitación mayor para que la totalidad de los grupos que contienen oxígeno sean neutralizados por la base de reacción. Por ello, en este caso se aplicó el procedimiento para 3 días de agitación tal y como se postula. La mejora en la caracterización aumentó en un 0,12% con respecto al porcentaje en peso de grupos carboxílicos cuantificados en 1 día (Tabla 5). Presentando en este caso tan solo un 0,23% de grupos COOH sin determinar con respecto al valor teórico.

Tabla 5. Comparativa del porcentaje en peso de $-\text{COOH}$ para CNT 4-16 nm no grafitizado.

Agitación (días)	Reposo (horas)	%peso $-\text{COOH}$ experimental	Δ %peso $-\text{COOH}$ experimental	%peso $-\text{COOH}$ teórico
1	0	2,15	0,12	2,50
3	2	2,27		

- 48-78 nm grafitizado: debido a su mayor tamaño y las características estructurales derivadas de la grafitización, 1 día de agitación se podría considerar suficiente para cuantificar los grupos ácidos en su mayoría. Se repitió el procedimiento, pero esta vez aplicando las 2 horas de reposo para 2 días de agitación con el fin de comprobar si los mmol/g CNT se mantenían constantes. En la Tabla 6 se muestra la comparativa entre ambos resultados donde podemos observar como el porcentaje en peso de grupos carboxílicos es prácticamente constante y cercano al valor teórico para ambos días. La variabilidad entre estos puede deberse principalmente a los equilibrios

internos entre los grupos ácidos y la base de reacción, además de errores cometidos durante la valoración los cuales producen una desviación en los resultados. Así pues, es posible concluir que 1 día es suficiente para que los grupos ácidos reaccionen con la base de reacción.

Tabla 6. Comparativa del porcentaje en peso de -COOH para CNT 48-78 nm grafitizado.

Agitación (días)	Reposo (horas)	% peso COOH experimental	% peso -COOH teórico
1	0	0,34	0,30
2	2	0,26	

- 18-28 nm grafitizado: para el CNT anterior no grafitizado el cual poseía 18-28 nm de diámetro, 3 días de agitación y 2 horas de reposo resultan ser los valores que permitían obtener los mejores resultados. No obstante, se aplicó el método de Boehm sobre un CNT del mismo tamaño pero grafitizado. El objetivo que se persigue es comprobar si dicha característica estructural reduce el número de días necesarios para que tengan lugar las reacciones pertinentes, tal y como ocurría para el CNT grafitizado cuyo diámetro era de 48-78 nm. Así pues, dicho CNT se mantuvo en agitación durante 1 día con cada base de reacción obteniéndose un 0,60% en peso de grupos carboxílicos empleando NaHCO_3 . Según la información proporcionada por el fabricante, éste contiene un 0,65% en peso. Por tanto, para el caso de CNT grafitizado con 18-28 nm de diámetro concluimos que 1 día de agitación constituye un tiempo de reacción adecuado.

4.2. Caracterización de CNTs básicos.

Dado que en este caso se trata de una valoración directa con HCl, los mmol de grupos -OH se calcularon del siguiente modo:

$$\text{mmol reaccionantes} = (\text{mmol valorante añadidos a referencia} - \text{mmol valorante añadidos a muestra}) \times 5$$

En este caso, los mmol reaccionantes se multiplican por 5 porque cada alícuota representa 1/5 del total (50 mL).

$$\text{mmol de valorante añadidos a la referencia/muestra} = V_{\text{valorante}} \cdot M_{\text{valorante}} \quad (1 \text{ mol NaOH} : 1 \text{ mol HCl})$$

$$V_{\text{valorante}} = \bar{V} \text{ valorante consumido por referencias/muestras}$$

Para los volúmenes, se aplicó también el factor de corrección de 10mg (masa teórica de las alícuotas).

Finalmente, los mmol/g CNT y el porcentaje en peso de grupos -OH se determinaron del siguiente modo:

$$\frac{\text{mmol}}{\text{g CNT}} = \frac{\text{mmol reaccionantes}}{\text{g CNT}}$$

$$\frac{g-OH}{g\ CNT} = \frac{(mmol/g\ CNT) \times PM\ OH}{1000}$$

$$\% \text{ peso } -OH = \frac{g-OH}{g\ CNT} \times 100$$

4.2.1. Influencia del tamaño del CNT y tiempo de agitación.

Para la caracterización de CNTs con grupos básicos en su superficie aplicamos el método volumétrico sobre los CNTs de los diámetros que disponíamos: 4-16 nm y 18-28 nm, ambos sin grafitizar. Los resultados que se obtuvieron quedan recogidos en la Tabla II.1 del Anexo II y se representan en la Figura 21.

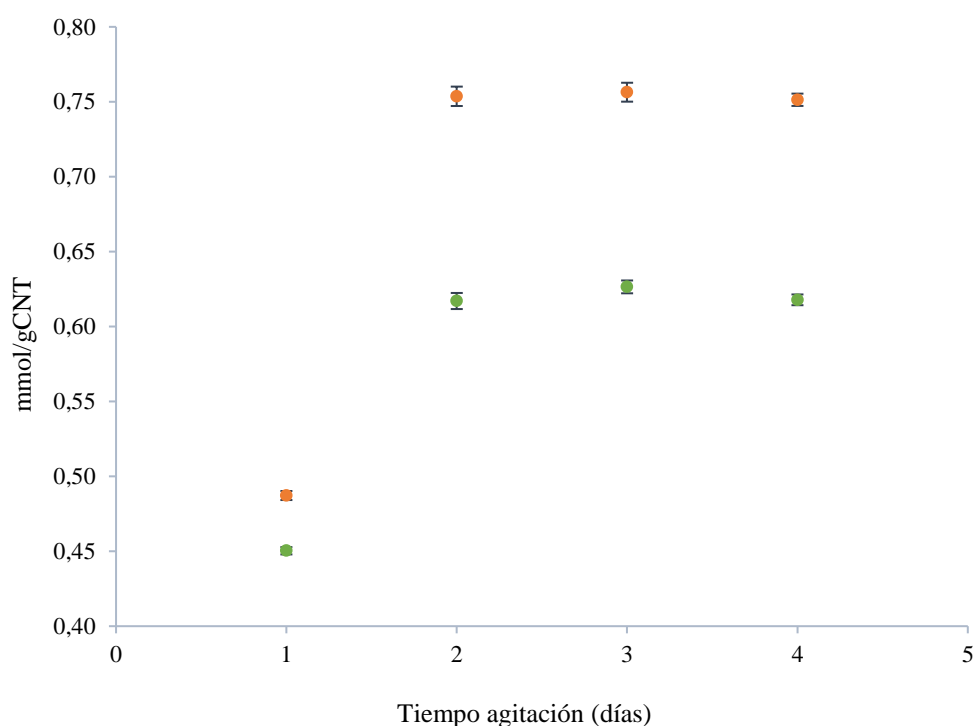


Figura 21. Influencia del tamaño y tiempo de agitación. ● 4-16 nm ● 18-28 nm

Como se puede observar, la cuantificación de los mmol/g CNT mejora a partir de 2 días de agitación y luego se mantiene constante para ambos tamaños. No obstante, los resultados obtenidos en este estudio indican que para los CNTs funcionalizados con base, la cuantificación de los grupos funcionales es menos efectiva si se compara con la determinación de los grupos ácidos mediante la aplicación del método de Boehm. Esto puede verse claramente en la Tabla 7, ya que el porcentaje en peso de grupos básicos que quedan sin reaccionar y, por tanto, sin cuantificar es mayor. Para un menor tamaño (4-16 nm) se obtienen peores resultados que para tamaños mayores (18-28 nm), quedando más de un 60% de

grupos -OH sin determinar. Esto puede ser debido a que un menor diámetro dificulta la interacción entre los grupos básicos presentes en el CNT y el ácido que constituye el medio de reacción.

Tabla 7. Comparativa del porcentaje en peso de -OH determinado experimentalmente frente al teórico.

Agitación (días)	Diámetro (nm)	%peso -OH experimental	%peso -OH teórico	%peso -OH no cuantificado
1	4-16	0,83	3,80	2,97
2		1,28		2,52
3		1,29		2,51
4		1,28		2,52
1	18-28	0,77	1,70	0,93
2		1,05		0,65
3		1,07		0,64
4		1,05		0,65

4.3. Funcionalización con ácido y posterior caracterización de CNTs.

Para llevar a cabo estos estudios se procedió a aplicar el procedimiento indicado en la Figura 10 sobre dos CNTs comerciales sin funcionalizar (4-16 nm de diámetro y 18-28 nm de diámetro grafitizado) en los que se varió el volumen de ácido añadido así como el tiempo que se mantenían a reflujo. A continuación, se empleó la metodología de caracterización de CNTs ácidos o método de Boehm (procedimiento Figura 7) previamente optimizado para los CNTs comerciales ya funcionalizados de las mismas características. Los resultados que se obtuvieron quedan recogidos en las Tablas III.1 y III.2 del Anexo III.

4.3.1. Influencia del volumen de HNO₃ añadido.

Para comprobar la influencia del volumen de ácido adicionado sobre el procedimiento de funcionalización de CNTs se realizaron una serie de experimentos donde el volumen de HNO₃ se varió entre 5 mL y 10 mL, mostrándose los resultados que se obtuvieron en las Figuras 22 y 23.

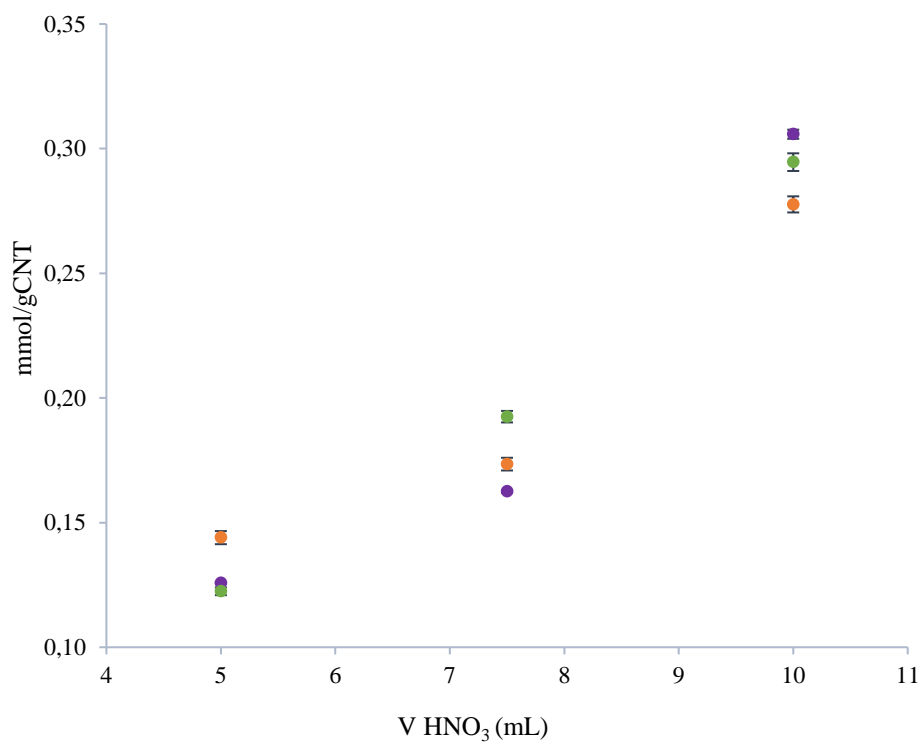


Figura 22. Caracterización de CNTs de diámetro 4-16 nm funcionalizados con HNO₃. Tiempo de calentamiento a reflujo: ● 1h ● 2h ● 3h.

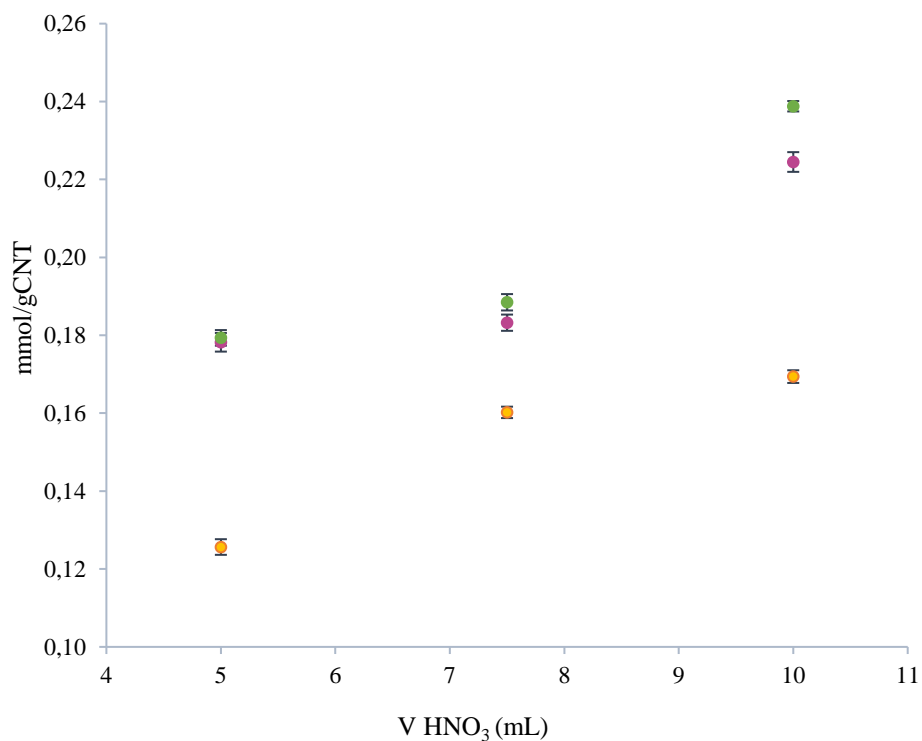


Figura 23. Caracterización de CNTs de diámetro 18-28 nm funcionalizados con HNO₃. Tiempo de calentamiento a reflujo: ● 1h ● 2h ● 3h.

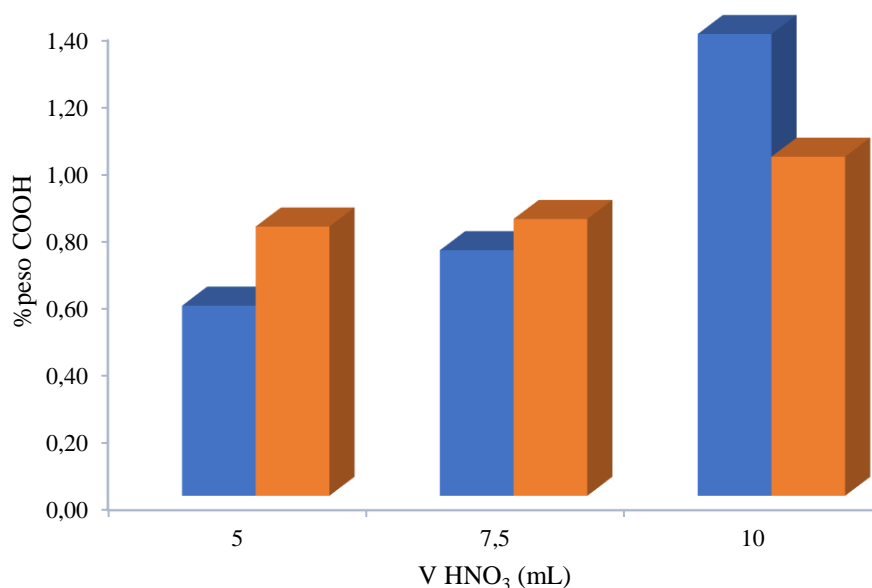


Figura 24. Influencia del volumen de HNO₃ adicionado para 2 horas a reflujo. ● CNT 4-16 nm ● CNT 18-28 nm grafitizado.

Como se puede observar para ambos CNTs, a medida que aumenta el volumen de HNO₃ adicionado también lo hace el número de grupos funcionales ácidos, siendo más acusado para 10 mL. Esto puede verse claramente en la Figura 24 donde queda representado, a modo de ejemplo, cómo influye el volumen de HNO₃ añadido para un tiempo de reflujo de 2 horas. Por otro lado, el aumento en el porcentaje de grupos carboxílicos para el CNT de diámetro 18-28 nm grafitizado es menor con respecto al CNT de menor tamaño sin grafitizar. Esto podría ser debido al proceso de grafitización que, como ya se indicó con anterioridad, elimina defectos estructurales reduciendo así la posibilidad de la funcionalización adicional a través de estos en lugar de en las paredes laterales [68]. Esto también ocurría para el CNT comercial ya funcionalizado de las mismas características, el cual presentaba un porcentaje de grupos -COOH menor con respecto a un CNT del mismo tamaño sin grafitizar.

4.3.2. Influencia del tiempo de calentamiento a reflujo.

Paralelamente, se llevó a cabo el estudio de la influencia del tiempo de calentamiento a reflujo que permanecían los CNTs junto con los volúmenes de ácido anteriormente mencionados variando dicho tiempo entre 1 y 3 horas. En la Figura 25 quedan representados los resultados obtenidos para un volumen de HNO₃ fijo de 10 mL, puesto que se trata del volumen para el cual el grado de funcionalización obtenido es mayor.

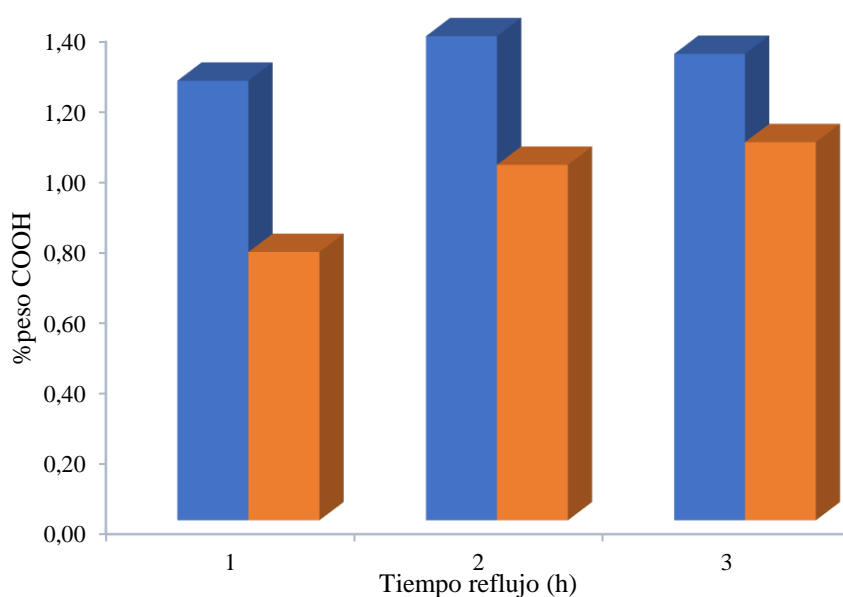


Figura 25. Influencia del tiempo de calentamiento a reflujo para 10 mL de HNO_3 . ● CNT 4-16 nm ● CNT 18-28 nm grafitizado.

Se puede observar cómo en este caso la tendencia en el porcentaje de grupos carboxílicos determinados varía en función del tamaño del CNT. Así, para el tamaño de 4-16 nm, un mayor tiempo de calentamiento no implica siempre una mayor funcionalización. Los mayores porcentajes de $-\text{COOH}$ se logran a 2 y 3 horas. Para los CNTs de 18-28 nm grafitizados el grado de funcionalización aumenta significativamente de 1 a 3 horas, lográndose un grado de funcionalización similar e incluso superior al presente en los CNTs comerciales ya funcionalizados.

Por tanto, se podría considerar que las condiciones óptimas de funcionalización siguiendo el procedimiento descrito varían en función del tamaño del CNT para el caso del tiempo de calentamiento, mientras que el volumen más adecuado de ácido es de 10 mL en ambos casos.

4.3.3. Recuperación de CNTs tras la funcionalización.

Otro aspecto que se consideró fue la recuperación de los CNTs tras el secado. Como se muestra en la Figura 26, siempre se observaba que una pequeña porción de los mismos quedaban adheridos en las paredes del matraz de fondo redondo (alrededor de un 10%), resultando muy compleja su completa recuperación. Los CNTs que se obtuvieron presentaban un aspecto menos pulverulento y más aglomerado que los comerciales.



Figura 26. CNTs adheridos en las paredes del matraz.

4.4. Extracción de cadmio empleando CNTs funcionalizados con ácido.

Para comprobar la eficacia que presentan los CNTs funcionalizados con ácido (de 4-16 nm de diámetro y 18-28 nm de diámetro grafitizado) como sistemas de extracción de metales en muestras de aguas naturales, se realizaron una serie de estudios empleando CNTs funcionalizados en laboratorio y CNTs funcionalizados industrialmente a gran escala. Con respecto a los CNTs funcionalizados en laboratorio, se seleccionaron aquellos en los que se aplicó el procedimiento de funcionalización con HNO_3 (Figura 10) empleando 10mL de HNO_3 y 2 o 3 horas como tiempo de calentamiento a reflujo.

Para cuantificar la concentración de Cd extraída en cada serie de experimentos se empleó la espectroscopía de absorción atómica de llama. En este caso, para cada grupo de medidas realizadas en el espectrómetro de absorción atómica se prepararon previamente patrones comprendidos entre 0 y 1.5 mg L^{-1} de Cd, obteniéndose la recta de calibración respectiva en cada caso. En la Figura 27 se muestra, a modo de ejemplo, una de ellas.

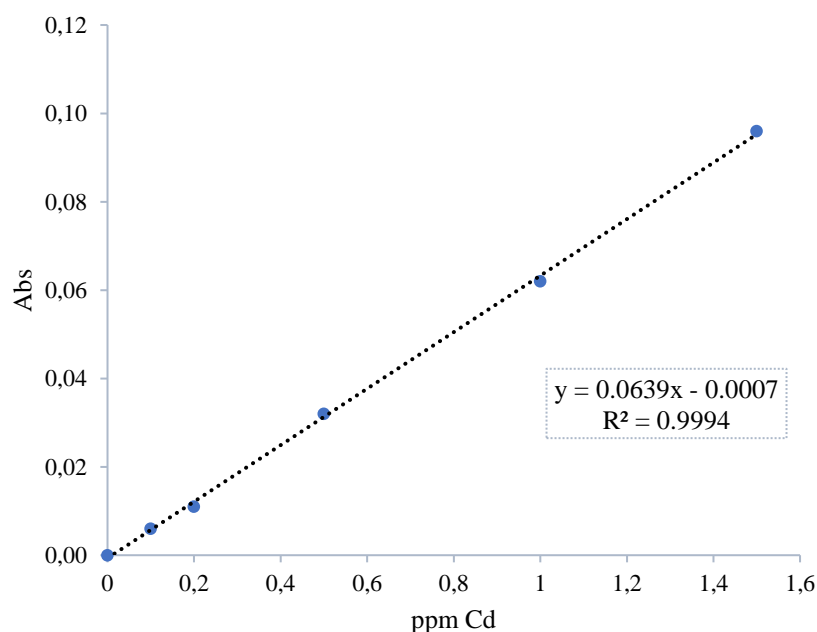


Figura 27. Recta de calibrado para cadmio.

A partir de la ecuación matemática de la recta de calibrado y las señales proporcionadas por el espectrómetro de absorción atómica, se calcularon las concentraciones correspondientes tanto al cadmio presente en las disoluciones tras el proceso de extracción como el presente en la muestra inicialmente.

La concentración de cadmio extraída por los CNTs se determinó del siguiente modo:

$$mg\ L^{-1}\ de\ Cd\ extraídos = mg\ L^{-1}\ de\ Cd\ iniciales - mg\ L^{-1}\ de\ Cd\ libre$$

donde:

mg L⁻¹ de Cd iniciales: concentración de cadmio presente en la muestra inicialmente.

mg L⁻¹ de Cd libre: concentración correspondiente al cadmio presente en las disoluciones tras el proceso de extracción.

Finalmente, se calculó el porcentaje de cadmio extraído con respecto a la concentración existente en la muestra inicial:

$$\% Cd\ extraído = (mg\ L^{-1}\ de\ Cd\ extraídos / mg\ L^{-1}\ de\ Cd\ iniciales) \times 100$$

4.4.1. Influencia del empleo de agitación en las extracciones.

Inicialmente, las extracciones de Cd se realizaron empleando agitación mediante un agitador rotatorio en el cual se mantuvieron los tubos de ensayo durante 1 hora. Los resultados obtenidos se recopilan en la Tabla IV.1 del Anexo IV y quedan representados en la Figura 28, la cual recoge los datos tras la medida de 6 réplicas para cada tipo de CNT empleado en la extracción.

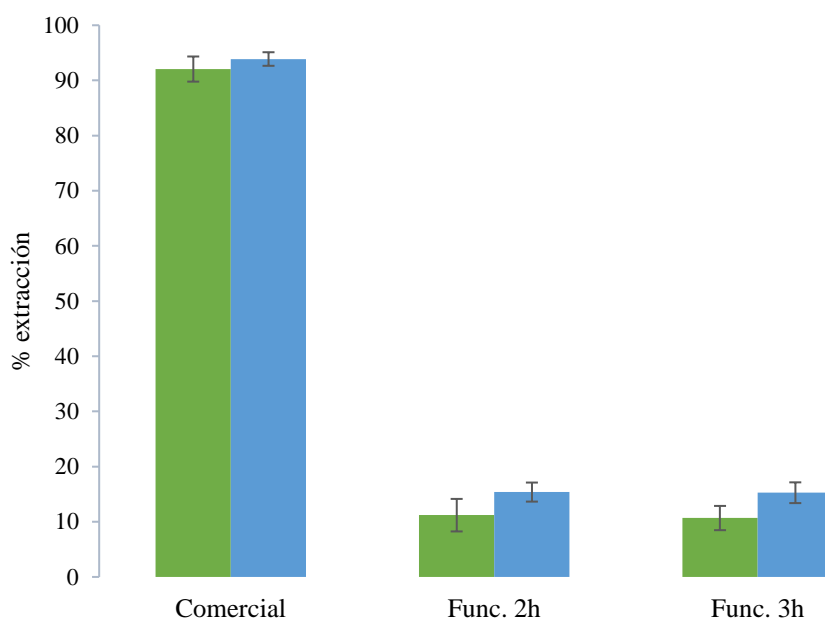


Figura 28. Extracción de Cd empleando un agitador rotatorio. ■ 4-16 nm ■ 18-28 nm

Como se puede observar, los CNTs comerciales presentan un mayor porcentaje de extracción de Cd con respecto a los funcionalizados en laboratorio bajo las condiciones dadas. No obstante, para los CNTs funcionalizados tanto a 2 como a 3 horas de reflujo se produce también la extracción del metal. Así, para los CNTs de 4-16 nm de diámetro se produce una extracción de Cd en torno a un 11% mientras que para el caso de los CNTs de 18-28 nm está en torno al 15,3%. Esto supondría una pérdida de eficacia en la extracción con respecto a los comerciales de aproximadamente un 80.6% para un diámetro de 4-16 nm y en torno al 78.56% para un diámetro de 18-28 nm.

Posiblemente este hecho se deba a que, como ya se comentó anteriormente, los funcionalizados con HNO_3 que se obtuvieron eran menos homogéneos y con un aspecto menos pulverulento. Por ello, al estar más apelmazados la superficie de contacto entre la muestra y el nanotubo se reduce y, por tanto, existen un menor número de sitios activos donde el metal puede adsorberse. En las Figuras 29 y 30 se muestra el aspecto que presentaban las disoluciones antes y después de proceder a aplicar la agitación. Al añadir la muestra al tubo de ensayo que contenía los CNTs la turbidez y la cantidad de nanopartículas en suspensión era mayor para el caso de los comerciales. Los funcionalizados a 2 y 3h también se encontraban en suspensión, no obstante, la mayoría decantaban al fondo del tubo a los pocos minutos.

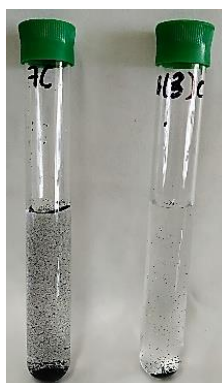


Figura 29. CNT comercial (izda) y funcionalizado (dcha) antes de agitar.



Figura 30. CNTs tras cesar la agitación.

4.4.2. Influencia de la aplicación de ultrasonidos en las extracciones.

Para tratar de solventar esta cuestión se procedió a aplicar ultrasonidos en lugar de usar un agitador rotatorio para los CNTs funcionalizados con HNO_3 . Los resultados obtenidos se recopilan en la Tabla IV.2 del Anexo IV.

Inicialmente se seleccionó un tiempo de sonicación de entre 10 y 30 minutos. En la Figura 31 se muestra el aspecto que mostraban tras unos minutos después de retirar los tubos del baño de ultrasonidos. Para 20 y 30 minutos, tanto los de tamaño 4-16 nm (3 y 5) como 18-28 nm (4 y 6) adquirían un color negro, lo cual indicaba que se lograba la dispersión de los CNTs en la disolución aplicando ultrasonidos. Para 10 minutos, el color era más grisáceo (menos partículas en suspensión) siendo menor para 4-16 nm (1) que para 18-28 nm (2). Posiblemente debido a que las nanopartículas de mayor tamaño pueden observarse más a simple vista.

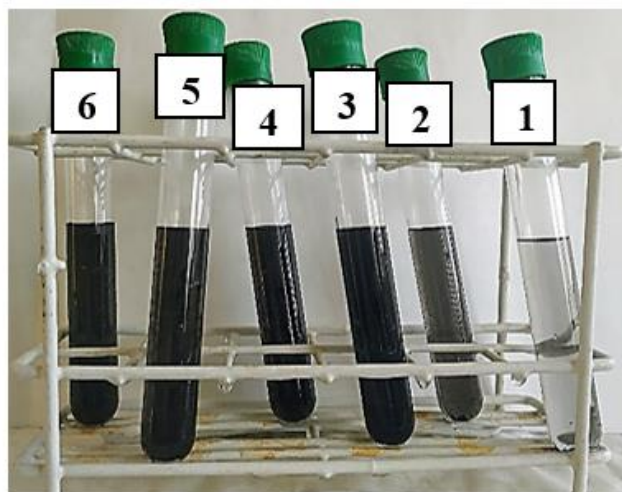


Figura 31. Aspecto de las disoluciones después de la sonicación. 1 y 2: 10 minutos. 3 y 4: 20 minutos. 5 y 6: 30 minutos.

Los resultados obtenidos tras cuantificar el contenido en Cd de los filtrados mostraron que la extracción se había producido al 100%. De manera que aplicamos de nuevo el mismo procedimiento tanto a los funcionalizados a 3h como a los comerciales, sin embargo, se mantuvieron en ultrasonidos 1, 3 y 5 minutos para comprobar la eficacia de la extracción a tiempos inferiores. En las Figuras 32 y 33 se muestra el aspecto de los tubos de ensayo antes y justo después de la sonicación para los CNTs comerciales y funcionalizados respectivamente. Tal y como puede observarse, la turbidez aumenta de 1 a 5 minutos para ambos CNTs, lo que indicaría que un tiempo de sonicación superior favorece que las nanopartículas queden en suspensión.

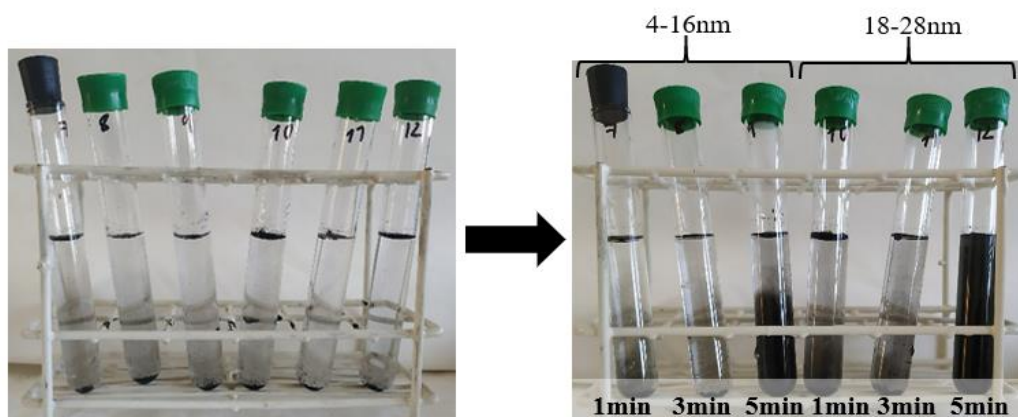


Figura 32. CNTs comerciales antes y justo después de la sonicación.

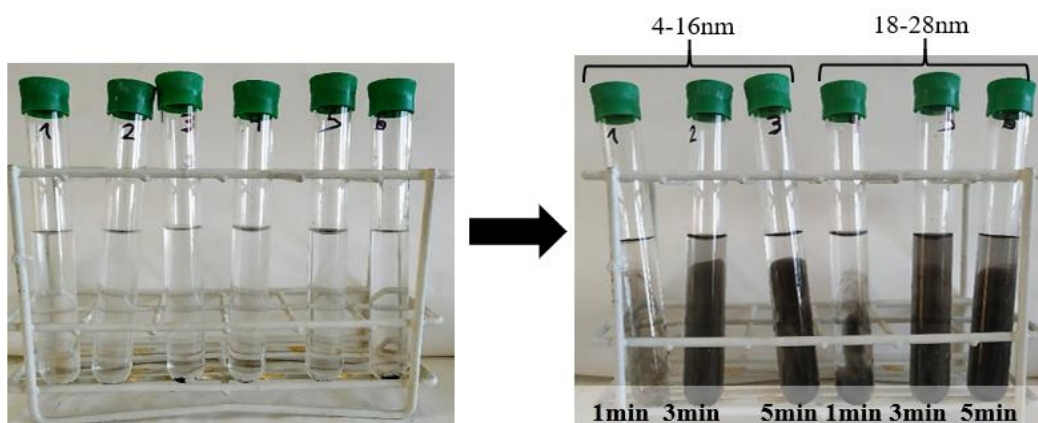


Figura 33. CNTs funcionalizados antes y justo después de la sonicación.

En la Tabla IV.2 del Anexo IV se recopilan los resultados que se muestran en las Figuras 34 y 35.

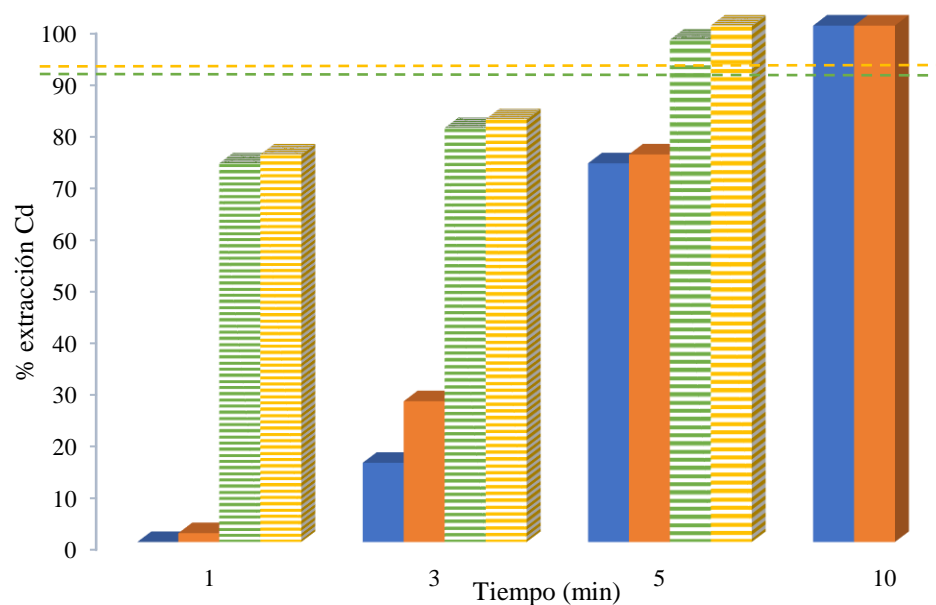


Figura 34. Extracción de Cd aplicando ultrasonidos en CNTs comerciales y funcionalizados 3h.
 ■ 4-16 nm funcionalizado ■ 18-28 nm funcionalizado ■ 4-16 nm comercial ■ 18-28 nm comercial
 % extracción de Cd 1h en agitador: ■ 4-16 nm comercial ■ 18-28 nm comercial

Como se puede observar, para los CNTs comerciales se produce una mejora significativa en la extracción del metal a los 5 minutos en ultrasonidos, puesto que incluso se logran alcanzar mayores porcentajes de extracción con respecto a los obtenidos cuando se mantenían durante 1 hora en el agitador. Para los CNTs funcionalizados el incremento en la eficacia de la extracción se produce ya a partir de los 3 minutos llegando al 100% a partir de los 10 minutos (Figura 35).

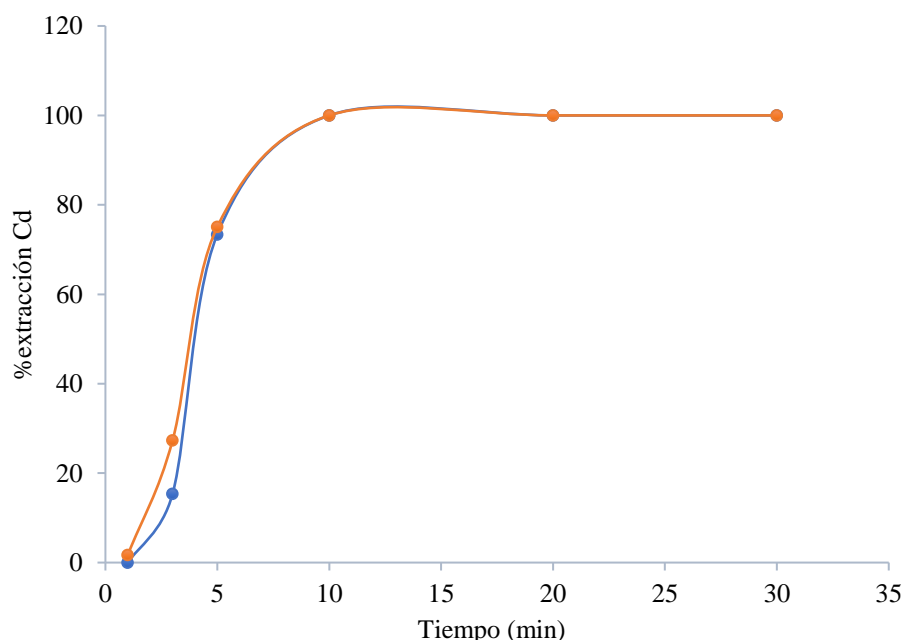


Figura 35. Extracción ultrasonidos - CNTs funcionalizados 3h. ● 4-16 nm ● 18-28 nm

Así, el estudio completo realizado demuestra que los CNTs de 18-28 nm de diámetro (que además en este caso son grafitizados) extraen un mayor porcentaje de Cd bajo las mismas condiciones con respecto a los de 4-16 nm tanto empleando un agitador rotatorio como aplicando ultrasonidos.

Por otro lado, la aplicación de ultrasonidos permite obtener resultados más eficientes en tiempos menores para todos los CNTs, permitiendo conseguir incluso que la extracción se realice al 100% empleando CNTs que han sido funcionalizados mediante un proceso sencillo en el laboratorio.

Finalmente, cabe destacar que el pH final medido tras las respectivas extracciones oscilaba entre 3-4. Como ya se indicó anteriormente, la superficie de los CNTs se ve afectada en gran medida por el pH, y con ello, la capacidad de adsorción. Además, el pH es un factor que afecta a los equilibrios de complejación y precipitación del metal en cuestión. A un pH ácido, la superficie de este tipo de estructuras tendrá una carga neta positiva, por tanto, la capacidad de adsorción de iones de Cd sobre la superficie disminuirá. Sin embargo, por encima de un cierto pH la carga neta superficial de los CNTs es negativa (pH_{iep}). A dicho pH, las fuerzas de atracción electroestáticas entre los iones y la superficie aumentan. Chao-Yin Kuo y Han-Yu Lin determinaron en sus experimentos un pH_{iep} 3,8 y 4,9 para CNTs modificados con H_2SO_4 y CNTs sin funcionalizar respectivamente [52]. Estos valores de pH son cercanos a los obtenidos experimentalmente en nuestro caso.

5. CONCLUSIONES.

A partir de los resultados obtenidos es posible desarrollar un método sencillo y económico que permite funcionalizar CNTs comerciales con grupos ácidos para posteriormente emplearlos en la extracción de cadmio presente en muestras acuosas. Para ello, previamente se ha optimizado la metodología correspondiente a la caracterización de dichos CNTs empleando CNTs comerciales ya funcionalizados como referencias con la finalidad de determinar las condiciones óptimas (para cada tamaño y características de la nanoestructura) en las cuales es posible cuantificar el máximo de grupos funcionales presentes en la superficie.

Se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Las condiciones óptimas para aplicar el método de Boehm a los CNTs funcionalizados con ácido difieren en función del diámetro y la grafitización de éstos.
 - 1.1. El tiempo de agitación necesario para que la mayoría de los grupos funcionales ácidos sean neutralizados por la base de reacción varía para cada tamaño, considerándose los que proporcionan los mejores resultados en el mínimo tiempo los siguientes: tres días de agitación para CNTs no grafitizados de diámetro 4-16 nm o 18-28 nm y un día de agitación para el caso de CNTs grafitizados de diámetro 18-28 nm o 48-78 nm.
 - 1.2. La incorporación de un tiempo de reposo sin abrir los botes de polipropileno que contienen los CNTs y la base de reacción tras la agitación influye positivamente en los resultados. Un tiempo de 2 horas permite cuantificar un mayor número de grupos funcionales.
2. La aplicación de un método volumétrico para caracterizar CNTs funcionalizados con grupos básicos es menos efectivo que el método empleado para CNTs funcionalizados con grupos ácidos.
3. Al aumentar a dos días de agitación, el porcentaje de grupos básicos que se neutralizan aumenta. No obstante, éstos se mantienen constantes e inferiores a los indicados por el fabricante a partir de los 2 días.
4. El desarrollo de una metodología de funcionalización de CNTs con HNO_3 a escala de laboratorio es posible mediante un procedimiento sencillo y de bajo coste.
 - 4.1. El grado de funcionalización obtenido para CNTs no grafitizados con 4-16 nm de diámetro aplicando dicha metodología es superior al de los CNTs comerciales ya funcionalizados de las mismas características.

- 4.2. La funcionalización de CNTs grafitizados con 18-28 nm de diámetro también es posible, pero en menor medida que para el caso de CNTs no grafitizados (se cuantifican menores porcentajes de grupos carboxílicos en la caracterización).
 - 4.3. Los CNTs funcionalizados que se obtienen mediante la aplicación de la metodología desarrollada presentan un aspecto menos pulverulento y homogéneo que los CNTs funcionalizados comerciales.
 - 4.4. El porcentaje de CNTs que quedan adheridos en las paredes del matraz de fondo redondo tras finalizar el proceso de funcionalización y secado es un aspecto a tener en cuenta debido a que se producen pérdidas en la masa de CNTs que es posible recuperar.
5. La aplicación de CNTs funcionalizados con ácido (tanto a escala industrial como a pequeña escala) como sistemas de extracción de metales en aguas es efectivo.
 - 5.1. El empleo de un agitador rotatorio en las extracciones sólido-líquido proporciona resultados cuantitativos, no obstante, la aplicación de ultrasonidos permite obtener una mejora significativa en los resultados puesto que, se obtienen extracciones de hasta el 100% en tiempos muy reducidos.
 - 5.2. La extracción sólido-líquido de Cd empleando CNTs funcionalizados con HNO_3 da lugar a mejores resultados mediante sonicación, ya que este proceso permite que los CNTs que inicialmente estaban apelmazados se disgreguen, aumentando así la superficie de contacto.

6. BIBLIOGRAFÍA.

1. Hulla, J. E., Sahu, S. C. & Hayes, A. W. Nanotechnology: History and future. *Hum. Exp. Toxicol.* **34**, 1318–1321 (2015). DOI: 10.1177/0960327115603588.
2. Yawson, R. Historical antecedents as precedents for nanotechnology vocational education training and workforce development. *Hum. Resour. Dev. Rev.* **10**, 417–430 (2011). DOI: 10.1177/1534484311413072.
3. Foley, E. T. & Hersam, M. C. Assessing the need for nanotechnology education reform in the United States. *Nanotechnol. Law Bus.* **3**, 467–484 (2006).
4. Boehm, H. P. The first observation of carbon nanotubes. *Carbon.* **35**, 581–584 (1997). DOI: 10.1016/S0008-6223(97)83730-X.
5. Organización Internacional de Estandarización (ISO) - ISO/TS 8004-1:2015. Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-1:ed-2:v1:en>. Último acceso: 22 de Junio.
6. Mansoori, G. A. & Soelaiman, T. A. F. Nanotechnology - An introduction for the standards community. *J. ASTM Int.* **2**, 17–38 (2005). DOI: 10.1520/JAI13110.
7. Comisión Europea, 18 de Octubre de 2011, relativa a la definición de nanomaterial (2011/696/UE). <https://euon.echa.europa.eu/es/regulation>. Último acceso: 22 de Junio.
8. Boverhof, D. R. *et al.* Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **73**, 137–150 (2015). DOI: 10.1016/j.yrtph.2015.06.001.
9. Lizarazo-Salcedo, C. G., González-Jiménez, E. E., Arias-Portela, C. Y. & Guarguati-Ariza, J. Nanomateriales: un acercamiento a lo básico. *Med. Segur. Trab. (Madr)*. **64**, 109–118 (2018).
10. Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A. & Danquah, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* **9**, 1050–1074 (2018). DOI: 10.3762/bjnano.9.98.
11. Bratovcic, A. Different Applications of Nanomaterials and Their Impact on the Environment. *Int. J. Mater. Sci. Eng.* **5**, 1–7 (2019). DOI: 10.14445/23948884/ijmse-v5i1p101.
12. Commission, E. *Commission Staff Working Paper: Types and uses of nanomaterials, including safety aspects*. European Commission (2012).
13. Pokropivny, V. V. & Skorokhod, V. V. New dimensionality classifications of nanostructures. *Physica. E. Low. Dimens. Syst. Nanostruct.* **40**, 2521–2525 (2008). DOI:

- 10.1016/j.physe.2007.11.023.
14. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales. *Blamey y otros*. **2**, 17–22 (2015).
 15. Organización Internacional de Estandarización (ISO) - ISO/TS 80004-6:2013. Nanotechnologies — Vocabulary — Part 6: Nano-object characterization. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-6:ed-1:v1:en:term:2.6>. Último acceso: 22 de Junio.
 16. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. **354**, 56–58 (1991). DOI: 10.1038/354056a0.
 17. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. **363**, 603–605 (1993). DOI: 10.1038/363603a0.
 18. Delgado, J., Herranz, M. & Martín León, N. Nanoestructuras de carbono: un nuevo desafío científico. *An. R. Soc. Esp. Quím.* **103**, 5–13 (2007).
 19. Khanbolouki, P. & Tehrani, M. Purification, structural evolutions, and electrical properties of carbon nanotube yarns processed via incandescent annealing. *Carbon*. **168**, 710–718 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.069.
 20. Soni, G., Jain, K., Soni, P., Jangir, R. K. & Vijay, Y. K. Synthesis of multiwall carbon nanotubes in presence of magnetic field using underwater arc discharge system. *Mater. Today*. **30**, 225–228 (2020). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.256.
 21. Ganash, E. A., Al-Jabarti, G. A. & Altuwirqi, R. M. The synthesis of carbon-based nanomaterials by pulsed laser ablation in water. *Mater. Res. Express*. **7**, (2020). DOI: 10.1088/2053-1591/ab572b.
 22. Xiang, W. *et al.* Synthesis of wall-thickness-controllable BiFeO₃ nanotubes by sol-Gel method. *Sensors Mater.* **30**, 1367–1371 (2018). DOI: 10.18494/SAM.2018.1855.
 23. Yuan, X. *et al.* Low-cost synthesis of multi-walled carbon nanotubes using red soil as catalyst. *Diam. Relat. Mater.* **112**, 1–7 (2021). DOI: 10.1016/j.diamond.2021.108241.
 24. Saliev, T. The Advances in Biomedical Applications of Carbon Nanotubes. *C*. **5**, 29 (2019). DOI: 10.3390/c5020029.
 25. Vizuite, M. Diseño y síntesis de nanotubos de carbono y nanocuernos de carbono con aplicaciones optoelectrónicas. (2013).
 26. Park, T. J., Banerjee, S., Hemraj-Benny, T. & Wong, S. S. Purification strategies and purity

- visualization techniques for single-walled carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.* **16**, 141–154 (2006). DOI: 10.1039/b510858f.
27. Chaturvedi, P. *et al.* Carbon nanotube-purification and sorting protocols. *Def. Sci. J.* **58**, 591–599 (2008). DOI: 10.14429/dsj.58.1694.
 28. Herrero Latorre, C., Álvarez Méndez, J., Barciela García, J., García Martín, S. & Peña Crecente, R. M. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review. *Anal. Chim. Acta.* **749**, 16–35 (2012). DOI: 10.1016/j.aca.2012.09.001.
 29. Ghosh, S., Bachilo, S. M. & Weisman, R. B. Removing aggregates from single-walled carbon nanotube samples by magnetic purification. *J. Phys. Chem. C.* **118**, 4489–4494 (2014). DOI: 10.1021/jp411941k.
 30. Tanaka, T. Filtration characteristics of carbon nanotubes and preparation of buckypapers. *Desalin. Water Treat.* **17**, 193–198 (2010). DOI: 10.5004/dwt.2010.1717.
 31. Reis, W. G. *et al.* Highly Efficient and Scalable Separation of Semiconducting Carbon Nanotubes via Weak Field Centrifugation. *Sci. Rep.* **6**, (2016). DOI: 10.1038/srep26259.
 32. Fagan, J. A., Becher, M. L., Chun, J. & Hobbie, E. K. Length fractionation of carbon nanotubes using centrifugation. *Adv. Mater.* **20**, 1609–1613 (2008). DOI: 10.1002/adma.200702353.
 33. Knight, M., Lazo-Portugal, R., Ahn, S. N. & Stefansson, S. Purification of semiconducting single-walled carbon nanotubes by spiral counter-current chromatography. *J. Chromatogr. A.* **1483**, 93–100 (2017). DOI: 10.1016/j.chroma.2016.12.070.
 34. MacKenzie, K., Dunens, O. & Harris, A. T. A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion. *Sep. Purif. Rev.* **66**, 209–222 (2009). DOI: 10.1016/j.seppur.2009.01.017.
 35. Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis *et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon.* **46**, 833–840 (2008). DOI: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.
 36. Jeong, T., Kim, W. Y. & Hahn, Y. B. A new purification method of single-wall carbon nanotubes using H₂S and O₂ mixture gas. *Chem. Phys. Lett.* **344**, 18–22 (2001). DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00780-1.
 37. Romanov, S. A., Alekseeva, A. A., Khabushev, E. M., Krasnikov, D. V. & Nasibulin, A. G. Rapid, efficient, and non-destructive purification of single-walled carbon nanotube films from metallic impurities by Joule heating. *Carbon.* **168**, 193–200 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.068.

38. Dyachkova, T. P., Rukhov, A. V., Tkachev, A. G. & Tugolukov, E. N. Functionalization of Carbon Nanotubes: Methods, Mechanisms and Technological Realization. *Adv. Mater. Technol.* 1–24 (2018). DOI:10.17277/amt.2018.02.pp.018-041 DOI: 10.17277/amt.2018.02.pp.018-041.
39. Carbon nanotubes: Functionalization and biological applications. *Int. J. Pharm. Res.* **12**, (2020). DOI: 10.31838/ijpr/2020.sp2.569.
40. Vaisman, L., Wagner, H. D. & Marom, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **128–130** (2006). DOI: 10.1016/j.cis.2006.11.007.
41. Ackermann, J. & Krueger, A. Highly sensitive and reproducible quantification of oxygenated surface groups on carbon nanomaterials. *Carbon.* **163**, 56–62 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.02.088.
42. Schönherr, Jan; R.Buchheim, Johannes; Scholz, Peter; Adelhelm, P. Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials. *C.* **4**, 21 (2018). DOI: 10.3390/c4020021.
43. Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Utrera-Hidalgo, E. & Rivera-Utrilla, J. Activated Carbons as Adsorbents of SO₂ in Flowing Air. Effect of Their Pore Texture and Surface Basicity. *Langmuir.* **9**, 1378–1383 (1993). DOI: 10.1021/la00029a035.
44. O'Shea, J. N. et al. Electrospray deposition of carbon nanotubes in vacuum. *Nanotechnology.* **18**, (2007). DOI: 10.1088/0957-4484/18/3/035707.
45. Komatsu, N. et al. Groove-Assisted Global Spontaneous Alignment of Carbon Nanotubes in Vacuum Filtration. *Nano Lett.* **20**, 2332–2338 (2020). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b04764.
46. Riley, P. R. & Narayan, R. J. Recent advances in carbon nanomaterials for biomedical applications: A review. *Curr. Opin. Biomed. Eng.* **17**, 2468–4511 (2021). DOI: 10.1016/j.cobme.2021.100262.
47. Schroeder, V., Savagatrup, S., He, M., Lin, S. & Swager, T. M. Carbon nanotube chemical sensors. *Chem. Rev.* **119**, 599–663 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00340.
48. Ghalkhani, M., Shahrokhian, S. & Navabi, M. Development of an electrochemical sensor based on (rGO-CNT) nanocomposite for raloxifene analysis. *Mater. Chem. Phys.* **263**, 1–11 (2021). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.124131.
49. Tas, M. O. et al. Highly Stretchable, Directionally Oriented Carbon Nanotube/PDMS Conductive Films with Enhanced Sensitivity as Wearable Strain Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **11**, 39560–39573 (2019). DOI: 10.1021/acsami.9b13684.
50. Mukherjee, S. & Mukherjee, A. Tin dioxide – CNT based gas sensor design. *Int. J. Emerg.*

Technol. Adv. Eng. **10**, 37–40 (2020). DOI: 10.46338/ijetae0720_06.

51. Su, L. *et al.* Preparation of molecularly imprinted CNT/ZnO and photocatalytic degradation of bisphenol A. *Kexue Tongbao/Chinese Sci. Bull.* **65**, 1368–1375 (2020). DOI: 10.1360/TB-2019-0617.
52. Kuo, C. Y. & Lin, H. Y. Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. *Desalination*. **249**, 792–796 (2009). DOI: 10.1016/j.desal.2008.11.023.
53. Hu, X., Hou, P., Liu, C. & Cheng, H. Carbon nanotube/silicon heterojunctions for photovoltaic applications. *Nano Mater. Sci.* **1**, 156–172 (2019). DOI: 10.1016/j.nanoms.2019.03.001.
54. Hansu, T. A., Caglar, A., Sahin, O. & Kivrak, H. Hydrolysis and electrooxidation of sodium borohydride on novel CNT supported CoBi fuel cell catalyst. *Mater. Chem. Phys.* **239**, 1–12 (2020). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122031.
55. Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J. & Naushad, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 2782–2799 (2017). DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.029.
56. Shyam Sunder, G. S., Adhikari, S., Rohanifar, A., Poudel, A. & Kirchhoff, J. R. Evolution of environmentally friendly strategies for metal extraction. *Separations*. **7**, 1–27 (2020). DOI: 10.3390/separations7010004.
57. Lord, H. & Pawliszyn, J. Evolution of solid-phase microextraction technology. *J. Chromatogr. A*. **885**, 153–193 (2000). DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00535-5.
58. Płotka-Wasyłka, J., Szczepańska, N., de la Guardia, M. & Namieśnik, J. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media. *Trends. Analyt. Chem.* **77**, 23–43 (2016). DOI: 10.1016/j.trac.2015.10.010.
59. Huang, Y. *et al.* Fast and efficient removal of chromium (VI) anionic species by a reusable chitosan-modified multi-walled carbon nanotube composite. *Chem. Eng. J.* **339**, 259–267 (2018). DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.133.
60. Kuo, C. Y. Water purification of removal aqueous copper (II) by as-grown and modified multi-walled carbon nanotubes. *Desalination*. **249**, 781–785 (2009). DOI: 10.1016/j.desal.2008.11.022.
61. Zhou, X., Xie, Y., Zhao, Z. & Fu, W. A simple strategy based on fibers coated with surfactant-functionalized multiwalled carbon nanotubes to improve the properties of solid-phase microextraction of phenols in aqueous solution. *BMC Chem.* **14**, 1–11 (2020). DOI:

10.1186/s13065-020-00665-7.

62. Ghaemi, F., Amiri, A. & Yunus, R. Methods for coating solid-phase microextraction fibers with carbon nanotubes. *Trends. Analyt. Chem.* **59**, 133–143 (2014). DOI: 10.1016/j.trac.2014.04.011.
63. Salzmänn, C. G. *et al.* The role of carboxylated carbonaceous fragments in the functionalization and spectroscopy of a single-walled carbon-nanotube material. *Adv. Mater.* **19**, 883–887 (2007). DOI: 10.1002/adma.200601310.
64. Yu, H., Jin, Y., Peng, F., Wang, H. & Yang, J. Kinetically controlled side-wall functionalization of carbon nanotubes by nitric acid oxidation. *J. Phys. Chem. C* **112**, 6758–6763 (2008). DOI: 10.1021/jp711975a.
65. Hu, H., Zhao, B., Itkis, M. E. & Haddon, R. C. Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **107**, 13838–13842 (2003). DOI: 10.1021/jp035719i.
66. Pérez-Aguilar, N. V., Díaz-Flores, P. E. & Rangel-Méndez, J. R. The adsorption kinetics of cadmium by three different types of carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* **364**, 279–287 (2011). DOI: 10.1016/j.jcis.2011.08.024.
67. Burriel Martí, F. Parte II: Química Analítica de los cationes, Cadmio. *Química Analítica Cualitativa* (2002).
68. Santana Méndez, C. I. Funcionalización de Nanotubos de Carbono para Aplicaciones Médicas. *Cent. Investig. Mater. Av.* 158 (2013).

ANEXOS

ANEXO I. CARACTERIZACIÓN DE CNTs FUNCIONALIZADOS CON ÁCIDO.

A continuación, se indicarán las abreviaturas que se emplearán en las tablas del Anexo I:

d_{CNT} : diámetro del CNT en nanómetros

m_{CNT} : masa adicionada de CNTs en gramos

$B_{\text{reacción}}$: base de reacción añadida en mililitros

mmol HCl iniciales: mmol correspondientes a los 20 mL de HCl añadidos inicialmente a cada alícuota

$t_{\text{agitación}}$: tiempo de agitación en días

t_{reposo} : tiempo de reposo en horas

R: referencia/s

M: muestra/s

m_{R} : masa en gramos correspondiente a los 10 mL de referencia

m_{M} : masa en gramos correspondiente a los 10 mL de referencia

V: volumen de valorante Na_2CO_3 adicionado en mililitros

V^* : volumen de valorante Na_2CO_3 adicionado en mililitros aplicando el factor de corrección de masa de 10 mg (volumen corregido)

\bar{V}^* : volumen corregido medio en mililitros

mmol_{exc} : mmol HCl en exceso referencia/muestra

$\text{mmol}_{\text{reac}}$: mmol reaccionantes referencia/muestra (mmol HCl añadidos inicialmente – mmol HCl en exceso referencia/muestra)

mmol gps ácidos: mmol de grupos ácidos que reaccionan (mmol reaccionantes referencia – mmol reaccionantes muestra)

Tabla I.1. Estudios preliminares de la influencia del tamaño para un día de agitación. Para todos los casos: mmol HCl iniciales=0,2 mmol.

d _{CNT}	4-16			18-28			48-78		
m _{CNT}	0,0100	0,0100	0,0102	0,0100	0,0102	0,0102	0,0102	0,0100	0,0102
B _{reacción}	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH
m _{R1}	9,9536	10,0554	9,9642	10,0646	9,9713	9,9548	10,0668	9,9618	9,9405
m _{R2}	9,9895	10,0077	9,9695	9,9497	10,024	10,0043	9,9719	9,9828	9,7993
m _{R3}	9,9222	9,9590	10,0088	9,9825	9,9552	9,9885	10,0125	9,9660	10,0250
m _{R4}	9,9860	9,9468	9,9672	10,0041	9,9542	9,9715	9,9764	9,9305	9,9658
m _{M1}	9,9576	9,9433	10,0281	9,9838	9,9220	10,015	10,0023	9,9355	9,9669
m _{M2}	10,0039	9,9896	10,0224	10,0454	9,9626	9,9736	9,9462	10,0406	9,9150
m _{M3}	9,9565	10,0075	9,9414	9,9875	9,9343	9,9996	9,9881	9,9687	9,9880
m _{M4}	10,0173	9,9808	9,9946	10,0096	9,9760	10,0004	9,9823	10,0288	9,9043
V _{R1}	10,6	11,1	12,5	10,7	10,8	12,7	10,2	10,5	12,5
V _{R2}	10,7	11,1	12,6	10,6	10,9	12,5	10,3	10,5	12,5
V _{R3}	10,7	11,1	12,6	10,7	10,9	12,6	10,4	10,4	12,4
V _{R4}	10,6	11,0	12,6	10,7	10,9	12,7	10,3	10,4	12,4
V* _{R1}	10,65	11,04	12,54	10,63	10,83	12,76	10,13	10,54	12,57
V* _{R2}	10,71	11,09	12,64	10,65	10,87	12,49	10,33	10,52	12,76
V* _{R3}	10,78	11,15	12,59	10,72	10,95	12,61	10,39	10,44	12,37
V* _{R4}	10,61	11,06	12,64	10,70	10,95	12,74	10,32	10,47	12,44
\bar{V}^*_R	10,69	11,08	12,60	10,67	10,90	12,65	10,29	10,49	12,54
V _{M1}	11,1	11,6	13,1	10,9	11,1	12,9	10,4	10,6	12,7
V _{M2}	11,1	11,6	13,0	10,8	11,0	12,8	10,3	10,7	12,6
V _{M3}	11,2	11,4	13,1	10,9	11,1	12,8	10,3	10,6	12,6
V _{M4}	11,2	11,6	13,2	11,0	11,1	13,0	10,4	10,6	12,6
V* _{M1}	11,15	11,67	13,06	10,92	11,19	12,88	10,40	10,67	12,74
V* _{M2}	11,10	11,61	12,97	10,75	11,04	12,83	10,36	10,66	12,71
V* _{M3}	11,25	11,39	13,18	10,91	11,17	12,80	10,31	10,63	12,62
V* _{M4}	11,18	11,62	13,21	10,99	11,13	13,00	10,42	10,57	12,72
\bar{V}^*_M	11,17	11,57	13,10	10,89	11,13	12,88	10,37	10,63	12,70
mmol _{exc} R	0,1066	0,1105	0,1257	0,1065	0,1087	0,1262	0,1026	0,1046	0,1249
mmol _{exc} M	0,1114	0,1154	0,1307	0,1086	0,1110	0,1284	0,1034	0,1060	0,1265
mmol _{reac} R	0,0934	0,0895	0,0743	0,0935	0,0913	0,0738	0,0974	0,0954	0,0751
mmol _{reac} M	0,0886	0,0846	0,0693	0,0914	0,0890	0,0716	0,0966	0,0940	0,0735
mmol gps ácidos	0,0048	0,0049	0,0050	0,0022	0,0023	0,0023	0,0008	0,0014	0,0016
mmol/g CNT	0,4769	0,4879	0,4900	0,2176	0,2260	0,2228	0,0760	0,1400	0,1575
g -COOH/g CNT	0,0215	-	-	0,0098	-	-	0,0034	-	-
% peso -COOH	2,15	-	-	0,98	-	-	0,34	-	-

Tabla I.2. Influencia del tiempo de agitación para CNT 18-28 nm de diámetro. Para todos los casos: mmol HCl iniciales=0,2 mmol.

t _{agitación}	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
m _{CNT}	0,01030	0,01040	0,01010	0,01000	0,0101	0,0103	0,0102	0,0100	0,01010	0,01010	0,01000	0,01020
B _{reacción}	NaHCO ₃				Na ₂ CO ₃				NaOH			
m _{R1}	9,9989	10,0170	9,9526	9,9324	9,9697	9,9475	10,0442	10,0335	9,9992	9,9891	9,9989	10,0196
m _{R2}	10,0057	9,9701	10,0150	9,9580	9,9838	9,9304	9,9906	10,0170	10,0029	9,9849	10,0012	9,9864
m _{R3}	10,0238	9,9570	9,9957	9,9868	9,9587	9,9873	9,9610	10,0018	10,0424	9,9855	9,8999	9,9823
m _{R4}	10,0055	9,9602	9,9590	10,0180	9,9767	9,9286	10,0235	9,9626	9,9905	10,0375	10,0101	10,0032
m _{M1}	9,9413	9,9668	9,9920	10,0299	9,9262	9,9857	10,0121	9,9920	10,0181	9,8927	10,0120	10,0106
m _{M2}	9,9960	10,0004	9,9582	9,9634	9,9663	10,0083	10,0452	9,9906	9,9320	10,0787	9,8998	9,9653
m _{M3}	9,9855	9,9375	9,9564	10,0121	9,9404	9,9297	9,9704	9,9613	9,9866	9,9991	9,9556	9,9788
m _{M4}	9,9642	9,9555	10,0095	9,9834	10,0616	9,9883	9,9998	10,0611	9,9958	9,9135	10,0001	9,9888
V _{R1}	10,3	10,3	10,3	10,3	10,6	10,5	10,6	10,5	12,5	12,5	12,5	12,6
V _{R2}	10,4	10,2	10,2	10,2	10,5	10,5	10,6	10,6	12,5	12,5	12,5	12,7
V _{R3}	10,4	10,3	10,3	10,4	10,5	10,4	10,6	10,5	12,4	12,5	12,5	12,6
V _{R4}	10,4	10,4	10,2	10,3	10,5	10,5	10,6	10,6	12,5	12,4	12,5	12,6
V [*] _{R1}	10,30	10,28	10,35	10,37	10,63	10,56	10,55	10,46	12,50	12,51	12,50	12,58
V [*] _{R2}	10,39	10,23	10,18	10,24	10,52	10,57	10,61	10,58	12,50	12,52	12,50	12,72
V [*] _{R3}	10,38	10,34	10,30	10,41	10,54	10,41	10,64	10,50	12,35	12,52	12,63	12,62
V [*] _{R4}	10,39	10,44	10,24	10,28	10,52	10,58	10,58	10,64	12,51	12,35	12,49	12,60
\bar{V}^*_R	10,37	10,32	10,27	10,33	10,55	10,53	10,59	10,53	12,46	12,48	12,53	12,62
V _{M1}	10,5	10,5	10,4	10,5	10,8	10,7	10,7	10,7	12,6	12,6	12,7	12,8
V _{M2}	10,6	10,6	10,5	10,6	10,8	10,8	10,8	10,7	12,7	12,7	12,7	12,9
V _{M3}	10,5	10,5	10,5	10,6	10,7	10,7	10,8	10,7	12,7	12,6	12,7	12,8
V _{M4}	10,5	10,4	10,5	10,5	10,8	10,8	10,8	10,7	12,6	12,7	12,6	12,8
V [*] _{M1}	10,56	10,53	10,41	10,47	10,88	10,72	10,69	10,71	12,58	12,74	12,68	12,79
V [*] _{M2}	10,60	10,60	10,54	10,64	10,84	10,79	10,75	10,71	12,79	12,60	12,83	12,94
V [*] _{M3}	10,52	10,57	10,55	10,59	10,76	10,78	10,83	10,74	12,72	12,60	12,76	12,83
V [*] _{M4}	10,54	10,45	10,49	10,52	10,73	10,81	10,80	10,64	12,61	12,81	12,60	12,81
\bar{V}^*_M	10,55	10,54	10,50	10,55	10,80	10,77	10,77	10,70	12,67	12,69	12,72	12,83
mmol _{exc} R	0,1033	0,1029	0,1024	0,1029	0,1052	0,1049	0,1056	0,1050	0,1242	0,1243	0,1249	0,1257
mmol _{exc} M	0,1052	0,1050	0,1046	0,1052	0,1077	0,1074	0,1073	0,1066	0,1263	0,1264	0,1267	0,1278
mmol _{reac} R	0,0967	0,0971	0,0976	0,0971	0,0948	0,0951	0,0944	0,0950	0,0758	0,0757	0,0751	0,0743

Tabla I.2. Continuación.

mmol _{reac} M	0,0948	0,0950	0,0954	0,0948	0,0923	0,0926	0,0927	0,0934	0,0737	0,0736	0,0733	0,0722
mmol gps ácidos	0,0019	0,0021	0,0023	0,0023	0,0025	0,0024	0,0017	0,0017	0,0021	0,0021	0,0019	0,0021
mmol/gCNT	0,1825	0,2032	0,2241	0,2252	0,2461	0,2364	0,1688	0,1665	0,2047	0,2085	0,1884	0,2051
g -COOH/g CNT	0,0082	0,0091	0,0101	0,0101	-	-	-	-	-	-	-	-
% peso -COOH	0,82	0,91	1,01	1,01	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla I.3. Influencia del tiempo de reposo para CNT 18-28 nm de diámetro (3 días de agitación). Para todos los casos: mmol HCl iniciales=0,2 mmol.

t _{reposo}	0			1			2			3		
m _{CNT}	0,01010	0,0102	0,01000	0,0103	0,0102	0,0100	0,0103	0,0101	0,0103	0,0102	0,0102	0,0103
B _{reacción}	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH
m _{R1}	9,9526	10,0442	9,9989	10,0105	10,0041	10,0292	10,0058	9,9647	10,0524	10,0023	10,0288	9,9926
m _{R2}	10,0150	9,9906	10,0012	10,0587	10,0703	9,9801	10,0218	9,9588	10,0123	10,0092	9,9728	10,0241
m _{R3}	9,9957	9,9610	9,8999	9,9996	9,9783	9,9843	9,9953	9,9995	10,0999	9,9658	9,9648	10,0147
m _{R4}	9,9590	10,0235	10,0101	10,0136	10,0149	9,9156	10,0296	10,0176	10,0818	10,0025	9,9965	9,9732
m _{M1}	9,9920	10,0121	10,0120	9,9984	9,9971	10,0077	9,9597	10,0442	9,9963	9,9888	10,0196	9,9596
m _{M2}	9,9582	10,0452	9,8998	10,0460	10,0320	9,9738	10,0100	10,0015	9,9710	9,9658	9,9236	10,0002
m _{M3}	9,9564	9,9704	9,9556	10,0152	10,0021	9,9995	9,9755	9,9897	10,0012	10,0001	9,9299	10,0003
m _{M4}	10,0095	9,9998	10,0001	10,0025	9,9980	10,0225	9,9997	9,9998	10,0151	9,9597	10,0298	9,9908
V _{R1}	10,3	10,6	12,5	10,6	10,6	10,8	10,6	10,7	10,7	10,6	10,3	10,6
V _{R2}	10,2	10,6	12,5	10,6	10,7	10,7	10,5	10,6	10,8	10,7	10,2	10,6
V _{R3}	10,3	10,6	12,5	10,6	10,6	10,7	10,6	10,7	10,7	10,5	10,2	10,5
V _{R4}	10,2	10,6	12,5	10,5	10,6	10,8	10,6	10,6	10,8	10,6	10,3	10,6
V [*] _{R1}	10,35	10,55	12,50	10,59	10,60	10,77	10,59	10,74	10,64	10,60	10,27	10,61
V [*] _{R2}	10,18	10,61	12,50	10,54	10,63	10,72	10,48	10,64	10,79	10,69	10,23	10,57
V [*] _{R3}	10,30	10,64	12,63	10,60	10,62	10,72	10,60	10,70	10,59	10,54	10,24	10,48
V [*] _{R4}	10,24	10,58	12,49	10,49	10,58	10,89	10,57	10,58	10,71	10,60	10,30	10,63
\bar{V}^*_R	10,27	10,59	12,53	10,55	10,61	10,77	10,56	10,67	10,68	10,61	10,26	10,57
V _{M1}	10,4	10,7	12,7	10,8	11,0	11,1	10,8	11,1	10,9	10,9	10,5	10,8
V _{M2}	10,5	10,8	12,7	10,8	10,8	11,0	10,9	10,9	11,0	10,9	10,5	10,9
V _{M3}	10,5	10,8	12,7	10,9	10,9	11,0	10,8	10,9	11,1	10,9	10,6	10,9
V _{M4}	10,5	10,8	12,6	10,8	10,9	11,1	10,8	11,0	11,0	10,8	10,6	10,9
V [*] _{M1}	10,41	10,69	12,68	10,80	11,00	11,09	10,84	11,05	10,90	10,91	10,48	10,84
V [*] _{M2}	10,54	10,75	12,83	10,75	10,77	11,03	10,89	10,90	11,03	10,94	10,58	10,90
V [*] _{M3}	10,55	10,83	12,76	10,88	10,90	11,00	10,83	10,91	11,10	10,90	10,67	10,90
V [*] _{M4}	10,49	10,80	12,60	10,80	10,90	11,08	10,80	11,00	10,98	10,84	10,57	10,91
\bar{V}^*_M	10,50	10,77	12,72	10,81	10,89	11,05	10,84	10,97	11,00	10,90	10,58	10,89
mmol _{exc} R	0,1024	0,1056	0,1249	0,1052	0,1057	0,1074	0,1053	0,1063	0,1065	0,1058	0,1023	0,1055
mmol _{exc} M	0,1046	0,1073	0,1268	0,1077	0,1086	0,1101	0,1081	0,1093	0,1097	0,1087	0,1055	0,1086
mmol _{reac} R	0,0976	0,0944	0,0751	0,0948	0,0943	0,0926	0,0947	0,0937	0,0935	0,0942	0,0977	0,0945

Tabla I.3. Continuación.

mmol _{reac} M	0,0954	0,0927	0,0732	0,0923	0,0914	0,0899	0,0919	0,0907	0,0903	0,0913	0,0945	0,0914
mmol gps ácidos	0,0023	0,0017	0,0019	0,0025	0,0028	0,0027	0,0028	0,0030	0,0032	0,0029	0,0032	0,0031
mmol/g CNT	0,2241	0,1688	0,1884	0,2468	0,2786	0,2735	0,2698	0,2954	0,3098	0,2865	0,3094	0,3045
g -COOH/g CNT	0,0101	-	-	0,0111	-	-	0,0121	-	-	0,0129	-	-
% peso -COOH	1,01	-	-	1,11	-	-	1,21	-	-	1,29	-	-

Tabla I.4. Influencia del tiempo de agitación para CNT 4-16 nm, 18-28 nm y 48-78 nm de diámetro (2h de reposo).
Para todos los casos: mmol HCl iniciales=0,2 mmol

t _{agitación}	3			1			2		
d _{CNT}	4-16			18-28			48-78		
m _{CNT}	0,0102	0,0101	0,0100	0,0103	0,0101	0,0103	0,0102	0,0101	0,0103
B _{reacción}	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH
m _{R1}	10,0179	9,9721	9,9921	10,0432	10,0351	10,0459	10,0023	10,0109	10,0639
m _{R2}	10,0250	10,0642	10,0477	10,0082	9,9869	9,9978	9,9844	10,0009	9,9850
m _{R3}	9,9724	9,9685	10,0197	10,0040	10,0553	10,0080	9,9669	9,9899	10,0150
m _{R4}	10,0218	10,0099	10,0512	10,0096	10,0485	9,9813	10,0150	9,9687	9,9788
m _{M1}	10,0014	9,9778	9,9785	9,9798	10,0405	10,0160	10,0304	10,0121	10,0258
m _{M2}	9,9988	9,9999	9,9597	9,9888	10,0421	10,0271	10,0298	10,0430	9,9988
m _{M3}	9,9815	10,0020	9,9900	9,9748	10,0113	10,0258	9,9916	9,9996	10,0250
m _{M4}	10,0008	10,0050	9,9989	9,9788	9,9978	10,0001	9,9777	10,0162	9,9888
V _{R1}	10,3	10,2	10,2	10,5	10,5	11,1	10,4	10,4	10,6
V _{R2}	10,2	10,3	10,3	10,4	10,4	11,1	10,5	10,4	10,5
V _{R3}	10,2	10,3	10,2	10,4	10,4	11,0	10,4	10,5	10,5
V _{R4}	10,3	10,2	10,3	10,4	10,4	11,1	10,5	10,5	10,5
V [*] _{R1}	10,28	10,23	10,21	10,45	10,46	11,05	10,40	10,39	10,53
V [*] _{R2}	10,17	10,23	10,25	10,39	10,41	11,10	10,52	10,40	10,52
V [*] _{R3}	10,23	10,33	10,18	10,40	10,34	10,99	10,43	10,51	10,48
V [*] _{R4}	10,28	10,19	10,25	10,39	10,35	11,12	10,48	10,53	10,52
\bar{V}^*_R	10,24	10,25	10,22	10,41	10,39	11,07	10,46	10,46	10,51
V _{M1}	10,7	10,7	10,7	10,5	10,6	11,2	10,6	10,6	10,7
V _{M2}	10,7	10,7	10,6	10,5	10,5	11,2	10,5	10,6	10,6
V _{M3}	10,8	10,8	10,7	10,6	10,6	11,3	10,5	10,5	10,6
V _{M4}	10,8	10,7	10,7	10,5	10,5	11,2	10,5	10,5	10,5
V [*] _{M1}	10,70	10,72	10,72	10,52	10,56	11,18	10,57	10,59	10,67
V [*] _{M2}	10,70	10,70	10,64	10,51	10,46	11,17	10,47	10,55	10,60
V [*] _{M3}	10,82	10,80	10,71	10,63	10,59	11,27	10,51	10,50	10,57
V [*] _{M4}	10,80	10,69	10,70	10,52	10,50	11,20	10,52	10,48	10,51
\bar{V}^*_M	10,75	10,73	10,69	10,55	10,53	11,21	10,52	10,53	10,59
mmol _{exc} R	0,1025	0,1025	0,1023	0,1039	0,1037	0,1104	0,1044	0,1044	0,1049
mmol _{exc} M	0,1076	0,1073	0,1070	0,1052	0,1050	0,1118	0,1050	0,1051	0,1057
mmol _{reac} R	0,0975	0,0975	0,0977	0,0961	0,0963	0,0896	0,0956	0,0956	0,0951
mmol _{reac} M	0,0924	0,0927	0,0930	0,0948	0,0950	0,0882	0,0950	0,0949	0,0943
mmol gps ácidos	0,0051	0,0048	0,0047	0,0014	0,0013	0,0014	0,0006	0,0007	0,0008
mmol/g CNT	0,5044	0,4783	0,4730	0,1332	0,1319	0,1354	0,0578	0,0726	0,0736
g -COOH/g CNT	0,0227	-	-	0,0060	-	-	0,0026	-	-
% peso -COOH	2,27	-	-	0,60	-	-	0,26	-	-

ANEXO II. CARACTERIZACIÓN CNTs FUNCIONALIZADOS CON BASE.

A continuación, se indicarán las abreviaturas que se emplearán en la tabla del Anexo II:

d_{CNT} : diámetro del CNT en nanómetros

m_{CNT} : masa adicionada de CNTs en gramos

$t_{\text{agitación}}$: tiempo de agitación en días

R: referencia/s

M: muestra/s

m_R : masa en gramos correspondiente a los 10 mL de referencia

m_M : masa en gramos correspondiente a los 10 mL de referencia

V: volumen de valorante HCl adicionado en mililitros

V^* : volumen de valorante HCl adicionado en mililitros aplicando el factor de corrección de masa de 10 mg (volumen corregido)

\bar{V}^* : volumen corregido medio en mililitros

$\text{mmol}_{\text{añad}}$: mmol de valorante HCl añadidos a la referencia/muestra

$\text{mmol}_{\text{reac.}}$: mmol de grupos básicos que reaccionan (mmol valorante añadidos a referencia – mmol valorante añadidos a muestra)

Tabla II.1. Influencia del tiempo de agitación y tamaño del CNT.

t _{agitación}	1	2	3	4	1	2	3	4
d _{CNT}	4-16				18-28			
m _{CNT}	0,0101	0,0101	0,0102	0,0100	0,0100	0,0101	0,0100	0,0101
m _{R1}	10,0235	9,9987	9,9706	10,0100	10,0999	9,9626	9,9706	10,0100
m _{R2}	10,0058	9,9879	9,9719	10,0217	10,0100	9,9773	9,9719	10,0217
m _{R3}	10,0435	10,0001	9,9197	10,0098	10,0143	9,9542	9,9197	10,0098
m _{R4}	10,0044	9,9443	9,9520	9,9998	10,0061	9,9998	9,9520	9,9998
m _{M1}	9,9776	10,0300	9,9756	10,0025	9,9750	10,0143	9,9985	10,0253
m _{M2}	9,9698	10,0159	9,9543	10,0505	10,0280	9,9698	9,9682	9,9972
m _{M3}	9,9566	10,0250	9,9980	10,0098	10,0148	10,0304	10,0010	10,0463
m _{M4}	9,9958	9,9998	9,9206	9,9989	9,9978	10,0027	9,9587	9,9877
V _{R1}	10,6	10,6	10,4	10,4	10,7	10,7	10,4	10,4
V _{R2}	10,6	10,7	10,4	10,5	10,7	10,6	10,4	10,5
V _{R3}	10,6	10,6	10,3	10,5	10,7	10,6	10,3	10,5
V _{R4}	10,6	10,7	10,4	10,5	10,7	10,7	10,4	10,5
V [*] _{R1}	10,58	10,60	10,43	10,39	10,59	10,74	10,43	10,39
V [*] _{R2}	10,59	10,71	10,43	10,48	10,69	10,62	10,43	10,48
V [*] _{R3}	10,55	10,60	10,38	10,49	10,68	10,65	10,38	10,49
V [*] _{R4}	10,60	10,76	10,45	10,50	10,69	10,70	10,45	10,50
\bar{V}^*_{R}	10,58	10,67	10,42	10,46	10,67	10,68	10,42	10,46
V _{M1}	10,5	10,6	10,2	10,3	10,5	10,6	10,2	10,4
V _{M2}	10,5	10,5	10,2	10,4	10,6	10,6	10,3	10,3
V _{M3}	10,4	10,5	10,2	10,3	10,6	10,5	10,3	10,4
V _{M4}	10,4	10,5	10,3	10,3	10,6	10,5	10,3	10,3
V [*] _{M1}	10,52	10,57	10,22	10,30	10,53	10,58	10,20	10,37
V [*] _{M2}	10,53	10,48	10,25	10,35	10,57	10,63	10,33	10,30
V [*] _{M3}	10,45	10,47	10,20	10,29	10,58	10,47	10,30	10,35
V [*] _{M4}	10,40	10,50	10,38	10,30	10,60	10,50	10,34	10,31
\bar{V}^*_M	10,48	10,51	10,26	10,31	10,57	10,55	10,29	10,34
mmol _{añad} R	0,1008	0,1002	0,1010	0,1013	0,1016	0,1003	0,1010	0,1013
mmol _{añad} M	0,0998	0,0987	0,0994	0,0998	0,1007	0,0990	0,0997	0,1001
mmol _{reac}	0,0010	0,0015	0,0015	0,0015	0,0009	0,0012	0,0013	0,0012
mmol _{reac} * 5	0,0049	0,0076	0,0077	0,0075	0,0045	0,0062	0,0063	0,0062
mmol/g CNT	0,4872	0,7536	0,7564	0,7513	0,4503	0,6170	0,6264	0,6178
g -OH/g CNT	0,0083	0,0128	0,0129	0,0128	0,0077	0,0105	0,0106	0,0105
% peso -OH	0,83	1,28	1,29	1,28	0,77	1,05	1,06	1,05

ANEXO III. FUNCIONALIZACIÓN DE CNTs CON HNO₃ Y POSTERIOR CARACTERIZACIÓN.

A continuación, se indicarán las abreviaturas que se emplearán en las tablas del Anexo III:

$t_{\text{calentamiento}}$: tiempo de calentamiento a reflujo en horas

V_{HNO_3} : volumen de ácido adicionado en mililitros

m_{CNT} : masa adicionada de CNTs en gramos

R: referencia/s

M: muestra/s

m_R : masa en gramos correspondiente a los 10 mL de referencia

m_M : masa en gramos correspondiente a los 10 mL de referencia

V: volumen de valorante Na₂CO₃ adicionado en mililitros

V*: volumen de valorante Na₂CO₃ adicionado en mililitros aplicando el factor de corrección de masa de 10 mg (volumen corregido)

\bar{V}^* : volumen corregido medio en mililitros

mmol HCl iniciales: mmol correspondientes a los 20 mL de HCl añadidos inicialmente a cada alícuota

mmol_{exc} : mmol de HCl en exceso

$\text{mmol}_{\text{reac.}}$: mmol que reaccionan

mmol gps ácidos: mmol de grupos ácidos que reaccionan (diferencia de mmol entre referencia y muestra)

Tabla III.1. Caracterización de CNT 4-16 nm de diámetro funcionalizado con HNO₃ (3 días de agitación).

$t_{\text{calentamiento}}$ V HNO ₃	1			2			3		
	5	7,5	10	5	7,5	10	5	7,5	10
m _{CNT}	0,0100	0,0101	0,0100	0,0103	0,0104	0,0102	0,0103	0,0100	0,0104
m _{R1}	9,9707	10,0840	10,0840	10,0128	10,0128	10,0128	10,0936	10,0936	10,0936
m _{R2}	9,9640	10,0375	10,0375	10,0070	10,0070	10,0070	10,0093	10,0093	10,0093
m _{R3}	10,0005	10,0200	10,0200	10,0132	10,0132	10,0132	10,0655	10,0655	10,0655
m _{R4}	10,0030	10,0108	10,0108	10,0077	10,0077	10,0077	9,9637	9,9637	9,9637
m _{M1}	10,0128	10,0070	10,0132	9,9877	9,9734	9,9869	10,0724	10,0089	9,9877
m _{M2}	10,1013	9,9920	10,0960	10,0326	10,0054	9,8566	9,9827	10,0198	10,0004
m _{M3}	9,9917	10,0001	9,9893	10,0049	10,0031	10,0010	10,0550	10,0137	10,0006
m _{M4}	10,0101	9,9977	10,0307	9,9998	9,9969	9,9999	10,0140	10,0096	10,0032
V _{R1}	7,0	6,6	6,6	12,4	12,4	12,4	8,9	8,9	8,9
V _{R2}	6,8	6,5	6,5	12,4	12,4	12,4	9	9	9
V _{R3}	6,9	6,6	6,6	12,4	12,4	12,4	9	9	9
V _{R4}	6,8	6,5	6,5	12,4	12,4	12,4	9	9	9
V* _{R1}	7,02	6,55	6,55	12,38	12,38	12,38	8,82	8,82	8,82
V* _{R2}	6,82	6,48	6,48	12,39	12,39	12,39	8,99	8,99	8,99
V* _{R3}	6,90	6,59	6,59	12,38	12,38	12,38	8,94	8,94	8,94
V* _{R4}	6,80	6,49	6,49	12,39	12,39	12,39	9,03	9,03	9,03
\bar{V}^*_R	6,89	6,53	6,53	12,39	12,39	12,39	8,95	8,95	8,95
V _{M1}	7,1	6,6	6,8	12,5	12,5	12,7	9,2	9,1	9,2
V _{M2}	7,0	6,7	6,8	12,6	12,6	12,6	9,1	9,2	9,3
V _{M3}	7,0	6,8	6,8	12,5	12,6	12,7	9,1	9,2	9,3
V _{M4}	7,1	6,7	6,9	12,5	12,5	12,6	9,0	9,1	9,2
V* _{M1}	7,09	6,60	6,79	12,52	12,53	12,72	9,13	9,09	9,21
V* _{M2}	6,93	6,71	6,74	12,56	12,59	12,78	9,12	9,18	9,30
V* _{M3}	7,01	6,80	6,81	12,49	12,60	12,70	9,05	9,19	9,30
V* _{M4}	7,09	6,70	6,88	12,50	12,50	12,60	8,99	9,09	9,20
\bar{V}^*_M	7,03	6,70	6,80	12,52	12,56	12,70	9,07	9,14	9,25
mmol HCl iniciales	0,1683	0,1683	0,1683	0,2252	0,2252	0,2252	0,1732	0,1732	0,1732
mmol _{exc} R	0,0688	0,0652	0,0652	0,1237	0,1237	0,1237	0,0896	0,0896	0,0896
mmol _{exc} M	0,0702	0,0669	0,0679	0,1250	0,1254	0,1268	0,0908	0,0915	0,0926
mmol _{reac} R	0,0995	0,1031	0,1031	0,1015	0,1015	0,1015	0,0836	0,0836	0,0836
mmol _{reac} M	0,0981	0,1014	0,1003	0,1002	0,0998	0,0984	0,0824	0,0817	0,0806
mmol gps ácidos	0,0014	0,0018	0,0028	0,0013	0,0017	0,0031	0,0013	0,0019	0,0031
mmol/g CNT	0,1440	0,1735	0,2776	0,1258	0,1625	0,3058	0,1225	0,1925	0,2946
g -COOH/g CNT	0,0065	0,0078	0,0125	0,0057	0,0073	0,0138	0,0055	0,0087	0,0133
% peso -COOH	0,65	0,78	1,25	0,57	0,73	1,38	0,55	0,87	1,33

Tabla III.2. Caracterización de CNT 18-28 nm de diámetro funcionalizado con HNO₃ (1 día de agitación).

t _{calentamiento} V HNO ₃	1			2			3		
	5	7,5	10	5	7,5	10	5	7,5	10
m _{CNT}	0,0102	0,0102	0,0101	0,0102	0,0104	0,0104	0,0102	0,0101	0,0100
m _{R1}	10,0023	10,0023	10,0023	9,9877	9,9877	9,9877	9,9877	9,9877	9,9565
m _{R2}	10,0538	10,0538	10,0538	10,0150	10,0150	10,0150	10,0150	10,0150	10,0849
m _{R3}	10,0264	10,0264	10,0264	10,0144	10,0144	10,0144	10,0144	10,0144	10,0382
m _{R4}	10,0240	10,0240	10,0240	10,0556	10,0556	10,0556	10,0556	10,0556	9,9978
m _{M1}	10,0514	10,0042	10,0011	10,0339	10,0169	9,9897	9,9993	9,9984	10,0240
m _{M2}	9,9786	9,9863	10,0202	10,0232	10,0011	10,0083	9,9823	10,0248	10,0019
m _{M3}	10,0218	9,9906	10,0206	10,0087	10,0041	10,0286	9,9597	10,0068	9,9897
m _{M4}	10,0328	10,0428	10,0832	9,9834	9,9989	10,0163	10,025	9,9916	10,0001
V _{R1}	6,7	6,7	6,7	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	8,8
V _{R2}	6,7	6,7	6,7	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	8,9
V _{R3}	6,6	6,6	6,6	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	8,9
V _{R4}	6,6	6,6	6,6	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4	8,8
V [*] _{R1}	6,70	6,70	6,70	12,52	12,52	12,52	12,52	12,52	8,84
V [*] _{R2}	6,66	6,66	6,66	12,28	12,28	12,28	12,28	12,28	8,83
V [*] _{R3}	6,58	6,58	6,58	12,48	12,48	12,48	12,48	12,48	8,87
V [*] _{R4}	6,58	6,58	6,58	12,33	12,33	12,33	12,33	12,33	8,80
\bar{V}^*_{R}	6,63	6,63	6,63	12,40	12,40	12,40	12,40	12,40	8,83
V _{M1}	6,8	6,8	6,8	12,7	12,6	12,5	12,6	12,7	9,1
V _{M2}	6,7	6,8	6,8	12,5	12,6	12,7	12,6	12,6	9,1
V _{M3}	6,9	6,8	6,8	12,5	12,5	12,7	12,6	12,6	9,0
V _{M4}	6,7	6,8	6,9	12,7	12,7	12,7	12,5	12,5	9,1
V [*] _{M1}	6,77	6,80	6,80	12,66	12,58	12,51	12,60	12,70	9,08
V [*] _{M2}	6,71	6,81	6,79	12,47	12,60	12,69	12,62	12,57	9,10
V [*] _{M3}	6,88	6,81	6,79	12,49	12,49	12,66	12,65	12,59	9,01
V [*] _{M4}	6,68	6,77	6,84	12,72	12,70	12,68	12,47	12,51	9,10
\bar{V}^*_{M}	6,76	6,80	6,80	12,58	12,59	12,64	12,59	12,59	9,07
mmol HCl iniciales	0,1683	0,1683	0,1683	0,2252	0,2252	0,2252	0,2252	0,2252	0,1732
mmol _{exc} R	0,0662	0,0662	0,0662	0,1239	0,1239	0,1239	0,1239	0,1239	0,0884
mmol _{exc} M	0,0675	0,0679	0,0679	0,1257	0,1258	0,1262	0,1257	0,1258	0,0908
mmol _{reac} R	0,1020	0,1020	0,1020	0,1013	0,1013	0,1013	0,1013	0,1013	0,0848
mmol _{reac} M	0,1008	0,1004	0,1003	0,0995	0,0994	0,0990	0,0995	0,0994	0,0824
mmol/gps ácidos	0,0013	0,0016	0,0017	0,0018	0,0019	0,0023	0,0018	0,0019	0,0024
mmol/g CNT	0,1256	0,1602	0,1694	0,1782	0,1832	0,2245	0,1793	0,1885	0,2388
g -COOH/g CNT	0,0057	0,0072	0,0076	0,0080	0,0082	0,0101	0,0081	0,0085	0,0107
% peso -COOH	0,57	0,72	0,76	0,80	0,82	1,01	0,81	0,85	1,07

ANEXO IV. EXTRACCIONES SÓLIDO-LÍQUIDO.

A continuación, se indicarán las abreviaturas que se emplearán en las tablas del Anexo IV:

d_{CNT} : diámetro del CNT en nanómetros

r: réplica

m_{CNT} : masa adicionada de CNTs en gramos

Abs: absorbancia dada por el espectrómetro de absorción atómica

[Cd]: mg L^{-1} de cadmio libres (concentración correspondiente al cadmio presente en las disoluciones tras el proceso de extracción).

[Cd] ext: mg L^{-1} de cadmio extraídos

% ext Cd: porcentaje de cadmio extraído ($[\text{mg L}^{-1} \text{ de Cd extraídos} / \text{mg L}^{-1} \text{ de Cd iniciales}] \times 100$)

% ext Cd prom: promedio del porcentaje de cadmio extraído por las réplicas

Tabla IV.1. Extracción sólido-líquido en agitador rotatorio durante 1 hora.

Tipo CNT	d _{CNT}	r	m _{CNT}	Abs	[Cd]	[Cd] ext	% ext Cd	% ext Cd prom
Comercial	4-16	1	0,0050	0,007	0,1205	0,8607	87,72	92,06
		2	0,0052	0,004	0,0736	0,9077	92,50	
		3	0,0053	0,003	0,0579	0,9233	94,10	
		4	0,0050	0,004	0,0777	0,9146	92,17	
		5	0,0050	0,004	0,0777	0,9146	92,17	
		6	0,0051	0,003	0,0625	0,9299	93,70	
Comercial	18-28	1	0,0050	0,004	0,0736	0,9077	92,50	93,88
		2	0,0053	0,004	0,0736	0,9077	92,50	
		3	0,0050	0,003	0,0579	0,9233	94,10	
		4	0,0050	0,003	0,0625	0,9299	93,70	
		5	0,0052	0,002	0,0473	0,9451	95,24	
		6	0,0051	0,002	0,0473	0,9451	95,24	
Funcionalizado 2h, 10mL HNO ₃	4-16	1	0,0051	0,055	0,8717	0,1095	11,16	11,19
		2	0,0053	0,058	0,9186	0,0626	6,38	
		3	0,0052	0,054	0,8560	0,1252	12,76	
		4	0,0050	0,058	0,9009	0,0915	9,22	
		5	0,0052	0,055	0,8552	0,1372	13,82	
		6	0,0053	0,055	0,8552	0,1372	13,82	
Funcionalizado 3h, 10mL HNO ₃	4-16	1	0,0050	0,057	0,9030	0,0782	7,97	10,67
		2	0,0053	0,054	0,8560	0,1252	12,76	
		3	0,0050	0,057	0,9030	0,0782	7,97	
		4	0,0051	0,056	0,8704	0,1220	12,29	
		5	0,0050	0,056	0,8704	0,1220	12,29	
		6	0,0050	0,057	0,8857	0,1067	10,75	
Funcionalizado 2h, 10mL HNO ₃	18-28	1	0,0052	0,054	0,8560	0,1252	12,76	15,38
		2	0,0050	0,051	0,8091	0,1721	17,54	
		3	0,0051	0,053	0,8404	0,1408	14,35	
		4	0,0053	0,054	0,8399	0,1524	15,36	
		5	0,0053	0,053	0,8247	0,1677	16,90	
		6	0,0052	0,054	0,8399	0,1524	15,36	
Funcionalizado 3h, 10mL HNO ₃	18-28	1	0,0052	0,045	0,7152	0,2660	27,11	15,27
		2	0,0052	0,052	0,8247	0,1565	15,95	
		3	0,0051	0,054	0,8560	0,1252	12,76	
		4	0,0050	0,055	0,8552	0,1372	13,82	
		5	0,0051	0,053	0,8247	0,1677	16,90	
		6	0,0052	0,053	0,8247	0,1677	16,90	

* Valor sospechoso. Aplicamos el contraste de Q Dixon para determinar si se trata de un valor anómalo:

12,76, 13,82, 15,95, 16,90, 16,90, 27,11

$$Q_{\text{experimental}} = \frac{|27,11 - 16,90|}{(27,11 - 12,76)} = 0,711$$

Q crítica (n=6, 95%) = 0,621 < Q experimental ; El valor se rechaza, es anómalo.

Tabla IV.2. Extracción sólido-líquido mediante aplicación de ultrasonidos.

Tipo CNT	d _{CNT}	t _{ultrasonidos}	m _{CNT}	Abs	[Cd]	[Cd] ext	% ext Cd
Comercial	4-16	1	0,0051	0,015	0,2704	0,7452	73,38
		3	0,0050	0,011	0,2010	0,8146	80,20
		5	0,0053	0,001	0,0277	0,9879	97,27
Comercial	18-28	1	0,0053	0,014	0,2530	0,7626	75,09
		3	0,0050	0,010	0,1837	0,8319	81,91
		5	0,0050	0,000	0,0000	1,0156	100,00
Funcionalizado 3h, 10mL HNO ₃	4-16	1	0,0052	0,058	1,0156	0,0000	0,00
		3	0,0053	0,049	0,8596	0,1560	15,36
		5	0,0052	0,015	0,2704	0,7452	73,38
		10	0,0050	0,000	0,0000	0,9924	100,00
		20	0,0051	0,000	0,0000	0,9924	100,00
		30	0,0052	0,000	0,0000	0,9924	100,00
Funcionalizado 3h, 10mL HNO ₃	18-28	1	0,0049	0,057	0,9983	0,0173	1,71
		3	0,0050	0,042	0,7383	0,2773	27,30
		5	0,0049	0,014	0,2530	0,7626	75,09
		10	0,005	0,000	0,0000	0,9924	100,00
		20	0,0051	0,000	0,0000	0,9924	100,00
		30	0,0052	0,000	0,0000	0,9924	100,00

